ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

59. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

NEUNUNDFÜNFZIGSTER BAND

Mit 285 Textfiguren

(Abgeschlossen Dezember 1929—Januar 1930)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1930

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt

Erstes und zweites Heft

Abgeschlossen am 18. Dezember 1929

Seite

W. Bothe, Zur Vereinfachung von Koinzidenzzählungen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1929) 1

K. Donat und **K. Philipp,** Der Einfluß der Auffängertemperatur auf die Ausbeute beim β-Rückstoß von ThB. (Mitteilung aus dem KaiserWilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. November 1929) 6

H. A. Stuart, Über den Kerreffekt an Gasen und Dämpfen. I. Methode und Ergebnisse für SO_2, CH_3Cl, CH_3Br, C_2H_5Cl und $(CH_3)_2O$. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 4. November 1929) 13

K. Wurm, Über die Struktur der roten Lithiumbanden. (Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung. Astrophysikalisches Observatorium.) (Eingegangen am 5. November 1929) 35

R. Schmid, Über den Einfluß des magnetischen Feldes auf die Linien der NO-β-Banden und über den Dubiettcharakter der NO-δ-Banden. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1929) 42

Z. Bay und **W. Steiner,** Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum als Lichtquelle für Absorptionsversuche im Ultraviolett. II. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1929) 48

R. Samuel und **L. Lorenz,** Über den Übergang von unpolarer zu polarer Bindung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1929) . . . 53

F. Lauster, Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit des geschmolzenen Siliciums. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1929) 83

Takeo Hori, Über die Struktur der CH-Bande 3143 Å und einer neuen NH-Bande 2530 Å. Mit 5 Abbild. (Eingegangen am 16. September 1929) 91

K. C. Kar und **K. K. Mukherjee,** Verallgemeinerte Statistik und Schrödingermechanik. (Eingegangen am 12. August 1929) 102

Raschco Zaycoff, Fernparallelismus und Wellenmechanik. II. (Eingegangen am 4. November 1929) 110

A Petrikaln und **J. Hochberg,** Zum Ramaneffekt hochschmelzender Substanzen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. November 1929) 114

Harry Schmidt, Zur Dynamik der Saiten und Seile. Erste Mitteilung: Plötzliche Belastungsänderungen. (Eingegangen am 13. November 1929) . . 117

G. von Gleich, Einige Bemerkungen zum Michelsonversuch. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1929) 132

M. Bronstein, Über das Verhältnis der effektiven Temperatur der Sterne zur Temperatur ihrer Oberfläche. (Eingegangen am 12. November 1929) . . 144

Berichtigung zu der Arbeit von H. H. Schmidt und Fr. Pretschner: „Über die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes usw." . . 148

Seite

Drittes und viertes Heft

Abgeschlossen am 2. Januar 1930

H. Schüler, Über die Anregung von Spektren zur Untersuchung von Hyperfeinstrukturen. (Mitteilung aus dem Laboratorium der Einsteinstiftung. Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. November 1929) 149

W. Gremmer, Serien im Xenonbogenspektrum. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1929) 154

W. Heisenberg und **W. Pauli,** Zur Quantentheorie der Wellenfelder. II. (Eingegangen am 7. September 1929) 168

Werner Braunbek, Bemerkung zur Frage des elektrischen Widerstandes dünner Metallschichten. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. November 1929) 191

J. Frenkel, Zur Theorie der Resonanzverbreiterung von Spektrallinien. (Eingegangen am 13. November 1929) 198

F. Bloch, Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen. (Eingegangen am 16. November 1929) 208

J. Th. Groosmuller und **C. Lakeman,** Über Ausmessung ultramikroskopischer Strichgitter. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1929) 215

Gisaburo Nakamura, Das Bandenspektrum des Lithiumhydrids. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1929) 218

Panchanon Das, Über das Viellinienspektrum des Wasserstoffs. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. August 1929) 243

N. S. Akulov, Über ein Gesetz, das verschiedene Eigenschaften ferromagnetischer Kristalle miteinander verknüpft. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1929) 254

A. Lissütin, Die Schwingungen der Quarzlamelle. (Eingegangen am 14. November 1929) 265

Julius v. Koczkás, Die ultraviolette Absorption der anorganischen Salzlösungen. I. (Die Absorption der Chloride.) Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 15. November 1929) 274

Fünftes und sechstes Heft

Abgeschlossen am 9. Januar 1930

W. Elenbaas, Intensitäten im He-Spektrum als Funktion von Druck und Elektronengeschwindigkeit. II. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1929) 289

L. S. Ornstein und **W. Elenbaas,** Optische Bestimmung des Wirkungsquerschnitts von He-Atomen gegenüber Elektronen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1929) 306

W. R. v. Wijk, Intensitätsmessungen im Bandenspektrum des Stickstoffs. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1929) 313

Seite

W. Weizel, Aufbau der Molekülzustände aus Atomzuständen und Dissoziation in diese. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut in Rostock.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1929) 320

Erik Svensson, Untersuchung über das Bandenspektrum des Cadmiumhydrids. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1929) 333

Albrecht Unsöld, Über die Balmerserie des Wasserstoffs im Sonnenspektrum. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1929) 353

Werner Koch, Über Absorption und Dispersion von Alkalihalogenidphosphoren von bekanntem Fremdionengehalt. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. November 1929) 378

Johannes Jaumann, Die Frequenzabhängigkeit der Lichtschwingungen des tönenden Lichtbogens. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1929) 386

G. I. Pokrowski, Über das Herausschleudern von α-Teilchen aus Atomkernen radioaktiver Stoffe durch kurzwellige Strahlung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1929) 427

Siebentes und achtes Heft

Abgeschlossen am 14. Januar 1930

A. Güntherschulze, Der Kathodenfall der Glimmentladung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei Spannungen bis 3000 Volt. (Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Osram-Gesellschaft.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1929) 433

Jonas Söderqvist, Der Ramaneffekt in einigen organischen Substanzen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. November 1929) 446

M. Hansen, Zur Kenntnis des Vergütungsvorganges in Legierungen. I. Der Vorgang der Entmischung übersättigter β(Cu–Zn)-Mischkristalle durch Alterung bei verschiedenen Temperaturen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung zu Berlin-Dahlem.) Mit 28 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1929) 466

G. Sachs und **J. Weerts,** Die Orientierung einzelner durch Rekristallisation gewonnener Kristalle. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1929) 497

R. Mecke und **R. Wildt,** Das Spektrum der Sonnenkorona. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut und der Sternwarte, Bonn.) (Eingegangen am 3. Oktober 1929) 501

J. A. Gaunt, Über die Strahlung der freien Elektronen im Coulombfeld. (Eingegangen am 22. November 1929) 508

Cornel Lanczos, Über eine invariante Formulierung der Erhaltungssätze in der allgemeinen Relativitätstheorie. (Eingegangen am 4. November 1929) 514

Ernst Bengtsson und **Ragnar Rydberg,** Die Bandenspektra von Aluminiumhydrid. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1929) . . 540

N. v. Raschevsky, Über durch Diffusion und Auflösung verursachte Wachstumserscheinungen in kleinen Tropfen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1929) 558

Seite

N. v. Raschevsky, Zur Thermodynamik von Systemen mit mehreren Gleichgewichten. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1929) . . 562

Kulesh Ch. Kar und **Baidyanath Biswas,** Theorie der intermittierenden Wirkung und ultrarotes Bandenspektrum. (Eingegangen am 23. September 1929) 570

Neuntes und zehntes Heft

Abgeschlossen am 21. Januar 1930

W. Kaufmann, Bemerkungen zum sogenannten „Barometereffekt" der Höhenstrahlung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Dezember 1929) . . 573

Theodor Sexl, Zur Quantenmechanik der α-Strahlung. (Eingegangen am 4. Dezember 1929) 579

Herbert Becker, Direkte Messung der Form und Breite ultraroter Spektrallinien. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Dezember 1929) . . . 583

Herbert Becker, Ein drittes Chlorisotop. (Eingegangen am 6. Dezember 1929) 601

Alexander Smakula, Über Erregung und Entfärbung lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1929) 603

Horst Teichmann, Über die Messung schwacher Wechselströme mit Hilfe von Tellur—Platin-Thermoelementen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Dezember 1929) 615

H. B. G. Casimir, Zur quantenmechanischen Behandlung des Kreiselproblems. (Eingegangen am 2. Dezember 1929) 623

Ira M. Freeman, Über das Leuchten des Argons in der Verzweigung einer Entladungsröhre. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Dezember 1929) 635

J. Frenkel und **N. Semenoff,** Chemische Kräfte und molekulare Attraktion. (Eingegangen am 27. November 1929) 638

J. Frenkel, Eine Revision der klassischen Theorie der Stoßwirkungen in einem Gase. (Eingegangen am 27. November 1929) 640

J. Frenkel, Über die Formel für das mittlere Gitterpotential. (Eingegangen am 27. November 1929) 649

W. G. Burgers, Über das Auftreten einer orientierten Rekristallisation bei Aluminium. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1929) 651

Algot Ericson und **Bengt Edlén,** Serienspektren der leichtesten Elemente im extremen Ultraviolett. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1929) 656

E. Fermi, Über das Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten der Alkalien. (Eingegangen am 25. November 1929) 680

A. S. Rao und **A. L. Narayan,** Über das zweite Funkenspektrum des Bleies. (Eingegangen am 20. Oktober 1929) 687

A. E. Malinowski und **F. A. Lawrow,** Über den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Verbrennungsprozesse der Gase. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1929) 690

E. Patai, Eine Methode zur Bestimmung von Kontaktpotentialen. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. November 1929) 697

Wilhelm Anderson, Die „Kraftröhrentheorie" der Lichtquanten und die Thermodynamik der Hohlraumstrahlung. (Eingegangen am 27. November 1929) 700

Seite

V. S. Vrkljan, Über die Beziehung zwischen der Liouvilleschen und der Stäckelschen Integration mechanischer Probleme. (Eingegangen am 2. Dezember 1929) 718

Josef Zahradníček, Eine Bemerkung zu der Bohrschen Theorie der Wasserstoffserien. (Eingegangen am 10. Dezember 1929) 723

K. Schaposchnikow, Bemerkung zur Arbeit des Herrn W. Anderson: „Die Beziehung zwischen dem Gasdruck und der translatorischen Energie der Gasmoleküle". (Eingegangen am 2. Dezember 1929) 725

Berichtigungen zu den Arbeiten von H. A. Stuart und A. W. Banow 726

Elftes und zwölftes Heft

Abgeschlossen am 29. Januar 1930

F. Ehrenhaft und **E. Wasser,** Eine zusammenfassende Darstellung der Untersuchungen über das Widerstandsgesetz unter Berücksichtigung metallischer Teilchen hoher Dichte in Gasen. (Eingegangen am 2. August 1929) . . 727

Hans Feiner, Auswertung von Messungsergebnissen an Öltröpfchen der Radiengrößen $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm bis $11{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm nach der Ehrenhaftschen Methode und deren Fehlerbestimmung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1929) 731

Michael Slopkovitzer, Über die Bestimmung des Widerstandsgesetzes kleiner Goldkugeln von der Größenordnung 1 bis $2 \cdot 10^{-5}$ cm in Gasen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1929) 754

S. Virtel, Bestimmung des Widerstandsgesetzes an submikroskopischen Platin-Probekörpern der Größenordnung 10^{-5} cm. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1929) 771

Friedrich Knauer, Über die Möglichkeit, das magnetische Moment des freien Elektrons nachzuweisen. (Eingegangen am 30. August 1929) 807

R. Hilsch und **R. W. Pohl,** Einige Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle im Schumanngebiet. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Dezember 1929) 812

G. W. Kellner, Die Kausalität in der Quantenmechanik. II. (Eingegangen am 21. Dezember 1929) 820

Nils Ryde, Über Serien von Kombinationslinien im Neonspektrum. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1929) 836

Walther Gerlach, Magnetische Widerstandsänderung und spontane Magnetisierung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1929) . . . 847

R. Schmid, Über die Intensitätsverhältnisse der NO-Banden. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1929) 850

A. Leipunsky und **A. Schechter,** Dissoziation durch Stoß positiver Ionen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 11. September 1929) 857

D. Alexejew und **D. Awanessow,** Über die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1929) 864

Autorenregister 872

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Zur Vereinfachung von Koinzidenzzählungen.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1929.)

Es wird eine Anordnung beschrieben, durch welche die Koinzidenzen zwischen den Ausschlägen zweier elektrischer Zähler automatisch angezeigt und summiert werden.

Versuche über die zeitliche Kopplung zwischen Elementarvorgängen haben sich als ein wirksames Mittel erwiesen, um in das atomare Geschehen einzudringen. Sie laufen experimentell darauf hinaus, daß man die Ausschläge zweier Geigerscher Zähler auf zeitliche Koinzidenzen untersucht. Solche Koinzidenzversuche sind nun meist ziemlich umständlich, wenn man in der Weise vorgeht, daß man die Ausschläge der beiden Zähler registriert und nachträglich die Registrierreihen auf Koinzidenzen untersucht. Die Registriereinrichtung muß nämlich ein erhebliches zeitliches Auflösungsvermögen besitzen, damit die „zufälligen" Koinzidenzen genügend herabgedrückt werden, daher muß das Registrierinstrument möglichst trägheitsfrei sein, die Registriergeschwindigkeit muß viel größer sein als zur Zählung der Ausschläge allein nötig wäre, und die Auswertung der Registrierungen ist oft recht mühsam. Es soll daher hier eine Anordnung beschrieben werden, welche erlaubt, bereits bei der Registrierung die Koinzidenzen automatisch herauszuheben.

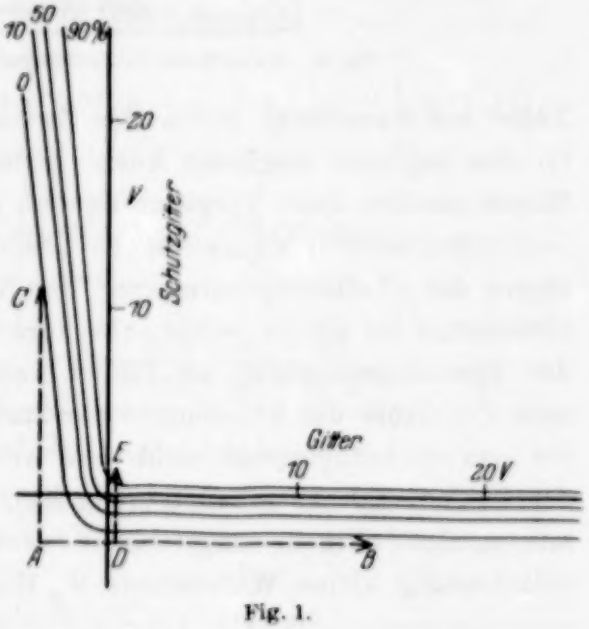


Fig. 1.

Das Verfahren beruht auf der Anwendung einer Doppelgitterröhre (Raumladungs- oder Schutzgitterröhre). Die Ausschläge der beiden Zähler werden als Spannungsstöße auf die beiden Gitter übertragen, deren Vorspannungen so einreguliert werden, daß der Anodenstrom dann, und nur dann einsetzt, wenn beide Gitter gleichzeitig höheres Potential erhalten. Als sehr geeignet erwies sich für

diesen Zweck die Schutzgitterröhre Telefunken RES 044; für diese sind die wirklichen Verhältnisse in Fig. 1 dargestellt, welche gewissermaßen die Doppelcharakteristik der Röhre wiedergibt. Abszisse und Ordinate sind die Spannungen an den beiden Gittern, eingezeichnet sind die Kurven konstanten Anodenstroms, und zwar für einen Widerstand von 10^7 Ω im Anodenkreis und eine Anodenspannung von 100 Volt; die Stromstärken sind in Prozenten des Sättigungsstromes angeschrieben. Geht man von kleinen negativen Vorspannungen aus (Punkt A), so kann man an jedem Gitter für sich die Spannung um viele Volt erhöhen, ohne daß merklicher Strom einsetzt (AB und AC). Erhöht man jedoch an beiden Gittern gleichzeitig das Potential nur um einige Volt, so erhält man bereits Sättigungsstrom (ADE).

Die vollständige Schaltung ist in Fig. 2 dargestellt. D ist das Doppelgitterrohr, bei Z Z' sind die beiden Zähler angedeutet. Die übrigen

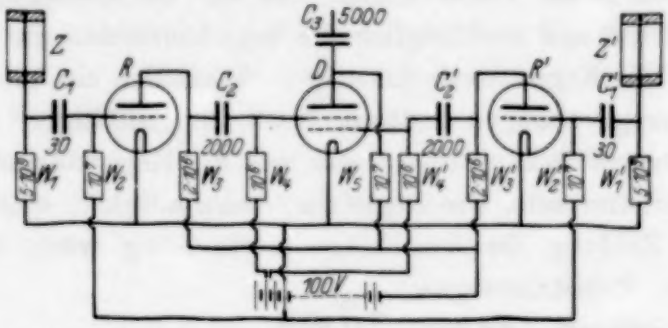


Fig. 2. Kapazitäten in Zentimetern, Widerstände in Ohm.

Teile der Anordnung haben den Zweck, die Vorgänge an den beiden Gittern auf eine möglichst kurze Zeitspanne zusammenzudrängen. Je länger nämlich diese Vorgänge dauern, um so größer wird offenbar die Wahrscheinlichkeit unerwünschter „zufälliger" Koinzidenzen, um so geringer das „Auflösungsvermögen" der Anordnung. Nun sind zwar die Stromstöße im Zähler selbst sehr kurz (Größenordnung 10^{-3} sec), aber der Spannungsausgleich am Zähler nach dem Ansprechen braucht je nach der Größe der Ableitungswiderstände W_1 W_1' eine beträchtliche Zeit, die man erfahrungsgemäß nicht sehr weit herabdrücken kann, ohne daß der Zähler schlecht arbeitet. (Fig. 3a)*. Daher sind die Blockkondensatoren C_1 C_1' (Fig. 2) eingeschaltet, deren zweite Belegungen über verhältnismäßig kleine Widerstände W_2 W_2' an ein festes Potential gelegt

* Dies gilt nicht für den Multiplikationszähler von Geiger und Klemperer, welcher einen sehr kleinen Ableitungswiderstand verträgt; für diesen mögen also die Kondensatoren C_1 C_1' entbehrlich sein.

sind. Der Spannungsverlauf an dieser zweiten Belegung wird jetzt im wesentlichen durch eine scharfe Spitze dargestellt, welche dem Stromverlauf im Zähler entspricht (Fig. 3c). An der ersten Belegung, d. h. am

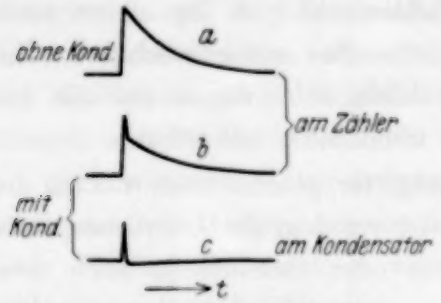


Fig. 3. Ohne Maßstab.

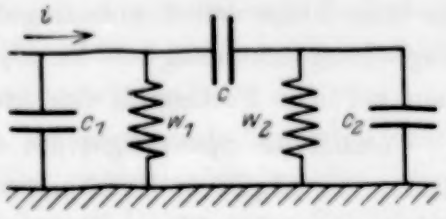


Fig. 4.

Zähler selbst folgt auf eine ähnliche Spitze der langsamere Spannungsabfall, welcher für das einwandfreie Arbeiten des Zählers günstig ist (Fig. 3b)*. Allerdings sind nun die erhaltenen Spannungsspitzen so klein, daß es sich empfiehlt, sie erst zu verstärken, bevor sie der Doppelgitterröhre zugeführt werden. Für diese Vorverstärkung diente die Röhre

* Die allgemeine hier vorliegende Aufgabe wird durch das Schema Fig. 4 dargestellt, wo c, c_1, c_2 Kapazitäten, w_1, w_2 Widerstände sind. Gefragt wird nach dem Spannungsverlauf $V_1 V_2$ an den beiden Belegungen von c, wenn auf der Seite 1 ein veränderlicher, zur Zeit $t = 0$ beginnender Strom i fließt. Die allgemeine Lösung, welche auch für andere Zwecke von Interesse sein mag, sei hier angegeben, da ich sie nicht an leicht erreichbarer Stelle finden konnte:

$$V_1 = \frac{\tau}{(c+c_1)(\varkappa-\varkappa')}\left\{(\varkappa-\lambda_2)\,e^{-\varkappa t}\int_0^t i\,e^{\varkappa t}\,dt-(\varkappa'-\lambda_2)\,e^{-\varkappa' t}\int_0^t i\,e^{\varkappa' t}\,dt\right\};$$

$$V_2 = \frac{\tau-1}{c\,(\varkappa-\varkappa')}\left\{\varkappa\,e^{-\varkappa t}\int_0^t i\,e^{\varkappa t}\,dt-\varkappa' e^{-\varkappa' t}\int_0^t i\,e^{\varkappa' t}\,dt\right.$$

mit den Abkürzungen:

$$\frac{1}{w_1(c+c_1)}=\lambda_1;\quad \frac{1}{w_2(c+c_2)}=\lambda_2;\quad \frac{(c+c_1)(c+c_2)}{c(c_1+c_2)+c_1c_2}=\tau;$$

$$\frac{1}{2}\tau(\lambda_1+\lambda_2)\pm\sqrt{\frac{1}{4}\tau^2(\lambda_1+\lambda_2)^2-\tau\lambda_1\lambda_2}=\varkappa,\ \varkappa'.$$

In unserem Falle, wo c_1 und c_2 die Kapazitäten des Zählers bzw. des Gitters mit ihren Zuleitungen sind, ist $\varkappa$ sehr groß und $\varkappa'$ sehr klein, so daß man näherungsweise schreiben kann:

$$V_1=\frac{\tau}{(c+c_1)\,\varkappa}\left\{\left(1-\frac{\lambda_2}{\varkappa}\right)i+\lambda_2\,e^{-\varkappa' t}\int_0^t i\,dt\right\};$$

$$V_2=\frac{\tau-1}{c\,\varkappa}\,i.$$

Valvo *W* 406 (*RR'* in Fig. 2). Die Stromstöße in der Doppelgitterröhre werden über einen Blockkondensator C_3 auf das Elektrometer übertragen, welches nun nur noch die Koinzidenzen anzeigt. Es steht natürlich nichts im Wege, weitere Elektrometer an die Zähler selbst zu legen, um auch die Ausschläge selbst mitzuregistrieren, falls dies nötig erscheint. Die Registriergeschwindigkeit kann jetzt sehr klein sein, da es auf die genaue zeitliche Festlegung der Ausschläge nicht mehr ankommt.

Damit die Spannungsstöße am Doppelgitter positiv sind, müssen die Zähler mit negativer Hochspannung gespeist werden, die Anordnung muß also mit den positiven Elektroden (Spitze oder Gehäuse je nach dem Zählertyp) verbunden werden.

Die Spannungsstöße bei C_3 sind genügend stark, daß man sie trotz ihrer kurzen Dauer mühelos mittels eines mechanischen Zählwerks automatisch summieren kann*. Hierzu wurde C_3 an das Gitter einer weiteren Röhre gelegt (Telefunken RE 134), in deren Anodenkreis ein gewöhnliches Telegraphierrelais lag; durch das Relais wurde ein Telephon-Gesprächszähler betätigt. Bei der geringen Häufigkeit, welche bei Koinzidenzzählungen meist in Frage kommt, stört die Trägheit der mechanischen Übertragung nicht weiter.

Die Vorteile des Verfahrens mögen durch den folgenden einfachen Versuch demonstriert werden, für welchen zwei Geiger-Müllersche Zählrohre von 5 cm Durchmesser und 10 cm Länge benutzt wurden. Jedes der Zählrohre gab im Laboratorium ohne Panzerschutz 93 Ausschläge pro Minute. Wurden die Zählrohre übereinander gelegt und an die Anordnung angeschlossen, so wurden 3,2 Koinzidenzen pro Minute angezeigt. Wurden sie dagegen in einigem Abstand nebeneinander gelegt, so ergaben sich nur 0,4 Koinzidenzen pro Minute. Die Deutung dieses Versuches ist nach einer von W. Kolhörster und dem Verfasser kürzlich ausgeführten Untersuchung folgende**: Zu den Zählerausschlägen trägt neben der hier voll zur Wirkung kommenden radioaktiven Umgebungsstrahlung in weit geringerem Maße auch die Höhenstrahlung (Ultrastrahlung) bei. Die Koinzidenzen, soweit sie nicht zufälliger Art sind, werden allein durch die Höhenstrahlungsteilchen hervorgerufen, und zwar durch solche Teilchen, welche nacheinander beide Zählrohre durchlaufen; die gewöhnlichen radioaktiven Korpuskularstrahlen sind nämlich zu weich, um beide Zählrohre zu durchdringen. Die Höhenstrahlungskoinzidenzen sind am

---

* H. Geiger und W. Müller, Phys. ZS. **30**, 523, 1929.

** W. Bothe und W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929.

häufigsten, wenn die Zählrohre unmittelbar übereinander liegen, weil diese dann einander den größten Raumwinkel darbieten, und weil die Intensität der Höhenstrahlung in vertikaler Richtung am größten ist. Es gelingt also mit der beschriebenen Anordnung, selbst in einem radioaktiven Laboratorium, ohne Panzerschutz, ohne zeitraubende Aufnahme und Auswertung von Registrierfilmen, die Höhenstrahlung zu demonstrieren und für ihre Intensität ein Maß zu gewinnen.

Die wenigen Koinzidenzen, welche bei auseinanderliegenden Zählrohren noch auftraten, müssen als zufällige angesprochen werden. Aus ihrer Häufigkeit berechnet sich die wirksame Dauer eines Zählerausschlages zu $0{,}4/(2 \cdot 93^2)$ min $= 1{,}4 \cdot 10^{-3}$ sec. Diese Zahl gibt das Auflösungsvermögen der Anordnung an. Um diese Auflösung nach dem alten Verfahren zu erreichen, ist ein erheblicher Aufwand nötig. Bei den früheren Höhenstrahlungsregistrierungen haben wir uns mit einer Auflösung von 10^{-2} sec begnügt.

Das Ergebnis des beschriebenen Versuches lautet demnach $3{,}2 - 0{,}4 = 2{,}8$ Höhenstrahlungs-Koinzidenzen pro Minute. Eine Kontrollregistrierung nach dem alten Verfahren mit nachträglicher Auswertung ergab 2,9/min, in zufriedenstellender Übereinstimmung. Hieraus ist zu schließen, daß Verzögerungserscheinungen im Zählrohr, wie sie bei Koinzidenzversuchen mit Spitzenzählern eine bekannte Fehlerquelle bilden* hier keinen wesentlichen Einfluß hatten. Dies ging auch daraus hervor: daß durch andere Wahl der Schaltungselemente (Fig. 2) zwar die Häufigkeit der zufälligen Koinzidenzen vergrößert werden konnte, nicht aber die der eigentlichen Höhenstrahlungs-Koinzidenzen. Immerhin dürfte es sich in speziellen Fällen empfehlen, die Möglichkeit solcher Verzögerungserscheinungen, welche die Koinzidenzhäufigkeit zu klein erscheinen lassen könnten, auch hier im Auge zu behalten.

Berlin-Charlottenburg, November 1929.

---

* W. Bothe und H. Geiger, ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung.)

Der Einfluß der Auffängertemperatur auf die Ausbeute beim β-Rückstoß von ThB.

Von **K. Donat** und **K. Philipp** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. November 1929.)

Durch neue Versuche über die Ausbeute beim β-Rückstoß von Th B wird gezeigt, daß ähnlich wie bei den gewöhnlichen Kondensationsvorgängen die Temperatur des Rückstoßauffängers die Größe der Ausbeute beeinflußt. Beim Abkühlen des Rückstoßauffängers von Zimmertemperatur bis zu −245° C steigt die Ausbeute von 2 bis 6,5 % auf mehr als 20 % des theoretischen Wertes. Die für diese Versuche verwandten Apparaturen werden beschrieben.

In einer Arbeit über die Ausbeute beim β-Rückstoß von Th B* hatten wir versucht festzustellen, wieviel Th C-Atome, die aus Th B bei Emission eines β-Strahles entstehen, ihre Unterlage infolge des β-Rückstoßes verlassen und aufgefangen werden können. Die dabei erhaltene Ausbeute von 2 bis 6,5 % des theoretischen Wertes war der Größenordnung nach die gleiche, wie sie von Barton** unter ähnlichen Versuchsbedingungen beim Rückstoß von Ra C aus Ra B beobachtet war. In unserer Arbeit* war aber bereits darauf hingewiesen, daß beim Auffangen von Atomen, die einen β-Rückstoß erlitten haben, die gleichen Erscheinungen auftreten werden, wie sie bei der Kondensation von Gasen und Dämpfen von Knudsen, Langmuir, Volmer, Wood u. a.*** beobachtet und gedeutet sind. Danach war zu erwarten, daß die Rückstoßatome, soweit sie ihre Unterlage überhaupt verlassen können, nur dann quantitativ aufgefangen werden, wenn der Rückstoßauffänger aus der gleichen Atomart besteht wie die Rückstoßatome selbst oder aber, wenn der Rückstoßauffänger auf genügend tiefe Temperaturen abgekühlt wird. Bei Vernachlässigung dieser Bedingungen hat man mit einem teilweisen „Wiederverdampfen" der aufprallenden Atome, deren Geschwindigkeiten nach den Gesetzen der Mechanik von der Größenordnung 10^4—10^5 cm/sec sein sollten, zu rechnen. Dadurch wird dann eine zu geringe Ausbeute an Rückstoßatomen vorgetäuscht.

---

* K. Donat und K. Philipp, ZS. f. Phys. **45**, 512, 1927.

** A. W. Barton, Phil. Mag. (7) **1**, 835, 1926.

*** Die Literaturstellen sind in der unter * genannten Arbeit zitiert.

Die oben genannten Ausbeuteziffern waren gewonnen unter Versuchsbedingungen, die ein Wiederverdampfen der Rückstoßatome vom Auffänger nicht ausschlossen. Wir wiederholten deshalb diese Versuche, wobei jetzt der Rückstoßauffänger auf tiefe Temperatur abgekühlt wurde. Über die dabei gewonnenen Resultate soll hier berichtet werden. Einige der erhaltenen Ergebnisse sind bereits an anderer Stelle mitgeteilt worden*.

Die untersuchte Substanz war wieder Th B (Halbwertszeit $T = 10{,}6$ Stdn.). Es bildet unter β-Strahlung (und β-Rückstoß) Th C ($T = 60{,}4$ Min.) nach, welches seinerseits zu 35 % unter α-Strahlung (und α-Rückstoß) in Th C'' ($T = 3{,}1$ Min.) zerfällt. Diesen zweiten Prozeß benutzten wir wieder wie schon früher zur Bestimmung des beim Rückstoß ausgenutzten Raumwinkels, in der Annahme, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen die Ausbeute beim α-Rückstoß die theoretisch zu erwartende ist.

Natürlich wurden auch bei diesen Versuchen wieder möglichst alle Erscheinungen ausgeschaltet, die die Rückstoßatome auf ihrer Unterlage hätten festhalten können. Die Ausgangspräparate wurden deshalb wieder durch zweimalige Vakuumdestillation gereinigt und verblieben dann bis zum Ende des Versuchs im Vakuum.

Es wurden zwei verschiedene Apparaturen benutzt. Die erste ist dem Prinzip nach die gleiche wie die früher verwendete. Sie enthielt zunächst wieder zwei elektrisch heizbare Platinfolien. Die erste diente als Träger des Ausgangspräparates. Dies wurde durch Erhitzen der ersten Folie auf die zweite Folie, die vorher möglichst gut entgast war, und von da schließlich auf den Destillationsauffänger hinüberdestilliert, welcher dann der Ausgangspunkt für den Rückstoß war. Der Destillationsauffänger bestand bei dieser Apparatur aus einem dünnen kreisförmigen Platinblech, das vor dem Aufdestillieren der aktiven Substanz auf elektrischem Wege geheizt und entgast werden konnte. Über dem Destillationsauffänger befand sich wieder der Rückstoßauffänger. Um ihn kühlen zu können, erhielt der obere Teil der Vakuumapparatur (Fig. 1) die Form eines Dewargefäßes, auf dessen Innenteil eine Kupferkappe K federnd aufgeschoben war. Diese trug in der Mitte einen Metallschliff M, in welchen der Rückstoßauffänger R mit seinem Schutzmantel S hineinpaßte. Vor dem Versuch befand sich der Rückstoßauffänger wie bisher in einem besonderen Raum, gegen Infektionen durch den Hahn V geschützt, durch den hindurch er mit Hilfe der Haspel H in den Schliff M gesenkt werden

* K. Donat und K. Philipp, Die Naturwissensch. **16**, 513, 1928.

konnte. Es war ein Nachteil dieser Apparatur, daß die Temperatur des Rückstoßauffängers während des Versuchs nicht gemessen werden konnte. Die Zuführungsdrähte für ein Thermoelement hätten die Bewegung des Rückstoßauffängers unmöglich gemacht. Zur Temperaturmessung wurde deshalb nach dem Versuch der Rückstoßauffänger durch einen Messingkörper ersetzt, der dem Rückstoßauffänger genau nachgebildet war und ein Kupfer-Konstantan-Element trug. Dieser Meßkörper wurde in den Schliff *M* eingesetzt und die Temperatur bestimmt, nachdem die Apparatur erneut evakuiert und das Kühlmittel eingefüllt war. Da dieser Umweg zur Temperaturbestimmung nicht einwandfrei genug erschien, so wurde später eine Apparatur verwendet, deren wesentliche Teile in Fig. 2 dar-

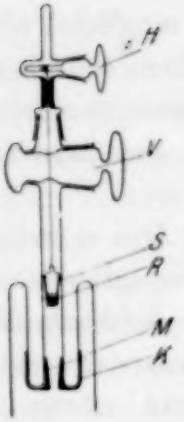


Fig. 1. Oberteil von Apparatur 1.

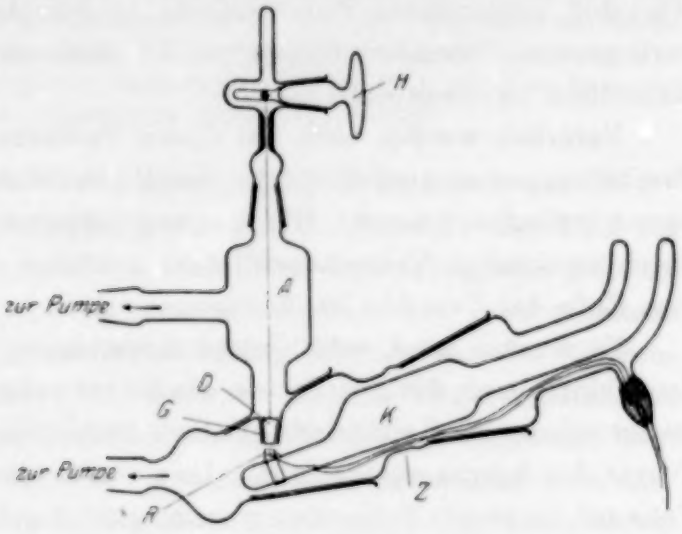


Fig. 2. Apparatur 2.

gestellt sind. Der Raum *A* dient zur Aufnahme von zwei Platinfolien (in der Figur fortgelassen), deren Funktionen die gleichen waren wie bei der Apparatur 1. Der Rückstoß ging wieder vom Destillationsauffänger *D* (Messing) aus. Mit der Haspel *H* konnte dieser in einen Glasstutzen *G* eingelassen werden, in der er so eingeschliffen war, daß die untere plane Fläche des Auffängers mit dem unteren Rande des Glasstutzens abschloß. Der Destillationsauffänger befand sich dann genau dem Rückstoßauffänger *R* (Messing) gegenüber. Dieser war auf einem Glasrohr *K* befestigt, welches zur Aufnahme des Kühlmittels diente. Der obere Teil des Rückstoßauffängers war abzuschrauben und konnte daher bequem zur Bestimmung der Ausbeute im Elektroskop gemessen werden. Dieser obere Teil trug ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement, dessen Zuführungen durch das Rohr *S* hinausgeführt waren. So konnte

die wahre Temperatur des Rückstoßauffängers genau bestimmt und stets überwacht werden. Während der Destillation der aktiven Substanz wurde der Doppelschliff Z so gedreht, daß der Raum R nach unten hin verschlossen war, um eine Infektion des Rückstoßauffängers zu vermeiden.

Bei allen Versuchen wurde, soweit nicht Argon als Füllgas eingelassen war, in der Apparatur während des Rückstoßes ein Druck von höchstens $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg aufrechterhalten. Quecksilberdampf wurde durch Kühlfallen ausgefroren. Während des Entgasens und Destillierens betrugen die Drucke etwa 10^{-4} mm Hg. Wegen der Berechnung der Rückstoßausbeute sei auf unsere frühere Arbeit verwiesen.

Die Ergebnisse der Versuche lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Versuchsreihe	Temperatur des Rückstoßauffängers	Apparatur	Zahl der Versuche	Ausbeute beim β-Rückstoß in % des theoretischen Wertes
a	— 90° C	1	6	8,9 bis 11,4
b	— 170 bis — 180° C	1 und 2	6	14,5 bis 22,7
c	— 180°? (s. Text)	1	11	8,3 bis 21,7; 32,5

Zu der Versuchsreihe a kommt außerdem noch ein Versuch, der eine Ausbeute von nur 4,3 % lieferte, ebenso bei der Versuchsreihe c ein Versuch mit nur 6,5 % Ausbeute. Es ist ferner zu bemerken, daß die stark schwankenden Ausbeuten der Versuchsreihe c mit der ersten Apparatur erhalten wurden. Bei dieser erforderte es besondere Aufmerksamkeit, auch im Hochvakuum einen ausreichenden Wärmekontakt zwischen Glaswand und Kupferkappe dauernd aufrechtzuerhalten. Es liegt deshalb nahe, anzunehmen — und verschiedene Begleiterscheinungen bei den Versuchen sprechen durchaus dafür —, daß dies nicht in allen Fällen hinreichend gelungen ist, ohne daß die Anordnung es gestattet hätte, diesen Mangel schon während des Versuchs zu erkennen. Möglicherweise war also gelegentlich die Temperatur des Rückstoßauffängers höher, als die Messung nach dem Versuch ergab. Ein Teil der Ausbeuteschwankungen, speziell die gesondert angeführten auffallend niedrigen Werte, sind wohl auf diesen Umstand zurückzuführen. Um auf jeden Fall einen guten Wärmekontakt zwischen Glas und Kupferkappe zu erzwingen, wurde in vier Versuchen, die in der obigen Zusammenstellung unter b mit verwendet sind, reines Argon* von Drucken bis zu $1 \cdot 10^{-2}$ mm eingelassen. Die ent-

* Das Argon stellte dank der freundlichen Vermittlung von Herrn Dr. Pollitzer die Linde-Gesellschaft zur Verfügung.

sprechenden Ausbeuten waren 18,9; 22,7; 14,5; 18,7 %. Es scheint danach, daß reines Argon (99,5 % Ar, 0,5 % N_2) bis zu verhältnismäßig hohen Drucken den β-Rückstoß nicht merklich hindert. Besonders angeführt ist ein Wert der Reihe c von 32,5 %, den wir nur einmal erhalten haben. Obwohl irgendwelche Versuchs- oder Meßfehler nicht aufzufinden waren, so soll dieser Wert doch, da er nicht reproduziert werden konnte, unter Vorbehalt genannt werden.

Endlich sind drei Versuche bei einer Temperatur des Rückstoßauffängers von — 245° C angestellt worden*, ohne daß es möglich gewesen wäre, höhere Ausbeuten als bei der Versuchsreihe b zu erhalten.

Mehrfach sind Versuche ohne Verwendung von Kühlmitteln eingeschaltet worden, um Anschluß an die früheren Beobachtungen zu haben. Die dabei erhaltenen Resultate lieferten stets Ausbeuten, die innerhalb der früher angegebenen Grenzen liegen. Ebenso waren die Infektionen des Rückstoßauffängers durch Th B größenordnungsmäßig die gleichen wie früher; sie blieben in fast allen Fällen unter 10 %, bezogen auf die Aktivität der Rückstoßatome, und unter 1 ‰, bezogen auf die Aktivität des Destillationsauffängers.

Die oben angeführten Ausbeuten beim β-Rückstoß von Th C aus Th B bestätigen die früher geäußerte Vermutung, daß es nicht genügt, die die Rückstoßstrahlen emittierende Quelle möglichst weitgehend zu reinigen. Vielmehr spielt die Temperatur des Auffängers eine wesentliche Rolle, wenn der Auffänger nicht aus der gleichen Atomart besteht wie die Rückstoßatome. Würde man im vorliegenden Falle einen Rückstoßauffänger aus Wismut verwenden, so wäre ein Temperatureinfluß nicht zu erwarten, da dann das Th C als Wismutisotop ohne weiteres in das Kristallgitter des Auffängers eingebaut werden kann und ein „Wiederverdampfen" aufprallender Atome auch bei Zimmertemperatur fortfällt**. Tatsächlich hat Wertenstein*** in einer kürzlich erschienenen Notiz mit Wismut als Auffängersubstanz bei Versuchen über den β-Rückstoß von Ra C' aus Ra B unabhängig von der Auffängertemperatur eine Ausbeute von 20 % gefunden. Nach dem soeben Gesagten kann hierin, entgegen der Meinung von Wertenstein, nicht ein Widerspruch, sondern eher eine Bestätigung unserer Anschauungen gesehen werden. Aber

---

* Für den für diese Versuche benötigten flüssigen Wasserstoff (insgesamt 7 Liter) möchten wir der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, insbesondere Herrn Oberregierungsrat Dr. W. Meissner, unseren besonderen Dank aussprechen.

** Siehe z. B. R. W. Wood, Phil. Mag. **32**, 396, 1916.

*** L. Wertenstein, C. R. **188**, 1045, 1929.

ebensowenig besteht ein Widerspruch zwischen dem eben genannten Ergebnis von Wertenstein und unseren früheren Resultaten. Die letzteren waren erhalten unter Verwendung eines Rückstoßstrahlers aus Messing und eines Rückstoßauffängers aus demselben Material, während Wertenstein seine Ausbeute von 20 % fand bei Benutzung eines Strahlers aus Aluminium und eines Auffängers aus Wismut. Rechnet man nun diese von Wertenstein beobachtete Ausbeute mit den von ihm ermittelten Proportionalitätsfaktoren für die verschiedenen Metalle auf unsere Versuchsbedingungen um, so kommt man für Messing als Strahler und Auffänger auf einen Wert von 4,6 %, der innerhalb der von uns gefundenen Grenzen liegt.

Es bleibt noch die Frage zu diskutieren, ob die hier genannten Ausbeuten die höchsten sind, die man erwarten darf. Bei der geringen Energie der Rückstoßstrahlen besteht auch unter den saubersten Versuchsbedingungen doch noch die Gefahr, daß sekundäre Erscheinungen, die mit dem eigentlichen Vorgang des β-Rückstoßes nichts zu tun haben, die experimentell zu ermittelnden Ausbeuten immer unter den theoretischen Wert herunterdrücken. So wäre es denkbar, daß eine Klumpenbildung von Th B-Atomen auf dem Destillationsauffänger einen wesentlichen Teil der Rückstoßatome am Verlassen der Unterlage hindert. Ohne Kenntnis über die Größe und Struktur der Klumpen läßt sich jedoch ein hierdurch bedingter Verlust an Rückstoßatomen nicht abschätzen. Weiter wäre der Einwand möglich, daß die Konzentration unserer Präparate zu gering ist, um bei -180^{0} C und auch noch bei -245^{0} C alle aufprallenden Atome zu fixieren. Estermann und andere* haben ja gefunden, daß die kritische Kondensationstemperatur eines Dampfstrahles von dessen Dichte abhängt. Bei unseren Versuchen war die Dichte der Rückstoßstrahlen von der Größenordnung 10^{5} bis 10^{6} Atome pro sec und cm^{2}. Die Dampfstrahldichten, wie sie für Molekularstrahlversuche meist verwendet werden, sind um einige Größenordnungen höher. Verwendet man jedoch einen Rückstoßauffänger aus Wismut, also aus der gleichen Atomart wie die Rückstoßatome, so sollte der Einfluß der Strahldichte zusammen mit demjenigen der Auffängertemperatur aus den schon oben genannten Gründen fortfallen. Um hierbei einwandfreie Resultate gewährleisten zu können, würde eine saubere Entgasung der Oberfläche notwendig sein. Eine Fortsetzung der Versuche in dieser Hinsicht ist beabsichtigt. —

* I. Estermann, ZS. f. Elektrochemie **31**, 441, 1925; J. Chariton und N. Semenoff, ZS. f. Phys. **25**, 287, 1924; J. D. Cockcroft, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 293, 1928.

Barton hat bereits darauf verwiesen, daß die geringen Ausbeuten auch so zustande kommen können, daß ein Teil der Rückstoßatome bei Emission der β-Strahlen zu wenig Energie erhält, um sich überhaupt von seiner Unterlage ablösen zu können. Diese Möglichkeit ist dann in Betracht zu ziehen, wenn die Geschwindigkeit der Kern-β-Strahlen primär über weite Bereiche verteilt ist. Das letztere muß man nach Versuchen von Ellis und Wooster*, die kürzlich von Meitner und Orthmann** wiederholt und bestätigt wurden, wenigstens für die β-Strahlen des Ra E annehmen. Die Beobachtungen von Gurney*** lassen vermuten, daß beim Ra B und Th B die Verhältnisse ähnlich liegen. Die Höhe der dadurch bedingten Verluste an Rückstoßatomen ließe sich abschätzen, wenn die Größe der Oberflächenkräfte bekannt wäre. Über die Änderung dieser Kräfte bei Variation des Materials versucht schon Wertenstein**** Anhaltspunkte zu gewinnen, hat aber die Adsorption von Luft usw. an der Oberfläche nicht ausgeschaltet. Es scheint daher interessant, seine Versuche unter definierten Bedingungen zu wiederholen. Aus allen den angeführten Gründen kann man auch nach den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen noch kein abschließendes Urteil über die Ausbeuten beim β-Rückstoß fällen.

Zusammenfassung. Der β-Rückstoß wird untersucht mit zwei Apparaturen, die ein Abkühlen des Rückstoßauffängers auf tiefe Temperaturen gestatten. Die unter Verwendung von Messing als Auffängermaterial erhaltenen Ausbeuten liegen bei einer Auffängertemperatur von $+ 20^0$ C zwischen 2 bis 6,5 %, bei $- 90^0$ C zwischen 8,9 und 11,4 % und steigen bei $- 170$ bis $- 180^0$ C bis zu 22,7 %. Eine Abkühlung des Auffängers auf $- 245^0$ C ergibt keine weitere Ausbeutesteigerung. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Temperatur des Auffängers für das Haften der Rückstoßatome eine wesentliche Rolle spielt, wenn der Auffänger aus einer anderen Atomart besteht als die Rückstoßatome. Zum Schluß wird die Frage diskutiert, welche Faktoren außer der Auffängertemperatur die Ausbeute beeinflussen können.

Frl. Prof. L. Meitner möchten wir für ihr stetes förderndes Interesse an dieser Arbeit unseren herzlichen Dank aussprechen.

Berlin-Dahlem, November 1929.

* C. D. Ellis und W. A. Wooster, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 109, 1927.
** L. Meitner, Phys. ZS. **30**, 515, 1929.
*** R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 540, 1925; **112**, 380, 1926.
**** L. Wertenstein, l. c.

Über den Kerreffekt an Gasen und Dämpfen. I.

Methode und Ergebnisse für SO_2, CH_3Cl, CH_3Br, C_2H_5Cl und $(CH_3)_2O$.

Von **H. A. Stuart** in Königsberg i. Pr.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 4. November 1929.)

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die eine genaue Messung der elektrischen Doppelbrechung bei Gasen und Dämpfen, zunächst bei Zimmertemperatur, gestattet. Dabei wird auf eine Fehlerquelle beim Arbeiten mit dem Braceschen Kompensator hingewiesen. Für CH_3Cl, CH_3Br und $(CH_3)_2O$ werden die Deformationsellipsoide berechnet. Bei Äthylchlorid ergibt sich, daß mehrere spezielle Modelle mit den Messungen unverträglich sind, und daß sich bei Annahme eines Valenzwinkels von 110° die Lage des elektrischen Moments und der Achsen des Deformationsellipsoids innerhalb einer Grenze von 5 bis 10° festlegen lassen.

I. Einleitung. Neben den direkten Messungen des elektrischen Moments mittels der Debyeschen Theorie* und Beobachtungen der molekularen Lichtzerstreuung, deren Depolarisationsgrad nach Gans** ein Maß für die optische Anisotropie eines Moleküls ist, erscheint der Kerreffekt berufen, eine wichtige ergänzende Rolle zu spielen.

In einer einleitenden Arbeit*** waren darum die bekannten Formeln des Kerreffekts und der molekularen Lichtzerstreuung unter dem Gesichtspunkt ihrer praktischen Anwendung bei der Bestimmung der genannten molekularen Größen durchdiskutiert und ferner war gezeigt worden, wie sich bei Dipolmolekülen ohne Symmetrieachse mit Hilfe der Molekularrefraktion das vollständige optische Polarisationsellipsoid (Deformationsellipsoid) berechnen läßt. Gerade der mit Hilfe des Kerreffekts möglichen Bestimmung der optischen, eventuell auch elektrostatischen Polarisierbarkeit eines Moleküls in allen drei aufeinander senkrechten Achsen dürfte einige Bedeutung zukommen, da diese Polarisierbarkeiten neben den Trägheitsmomenten und dem elektrischen Moment zu den experimentell bestimmbaren Konstanten eines Moleküls gehören, auf die man eine mathematische Theorie des Moleküls aufbauen oder an denen man umgekehrt eine solche Theorie prüfen kann. Dazu kommt, daß ein gewisser Parallelismus zwischen dem festen elektrischen Moment eines Moleküls und seiner Anisotropie der Polarisierbarkeit insofern besteht, als die letztere Größe bei der gegenseitigen Beeinflussung von Molekülen (Zustandsgleichung,

* Vgl. z. B. P. Debye, Polare Molekeln. Leipzig 1929.
** R. Gans, Ann. d. Phys. **65**, 111, 1921.
*** H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **55**, 358, 1929.

Assoziation, inneres Feld usw.) neben dem elektrischen Moment und der mittleren Polarisierbarkeit eine Rolle spielen dürfte. Es sei ferner auf die vielversprechende Anwendung des Kerreffekts bei Strukturfragen der organischen Chemie hingewiesen. Näheres hierüber findet sich in einer gemeinsamen Arbeit mit den Herren Dr. Wolf und Dr. Briegleb in Karlsruhe*.

Diese und die folgenden Arbeiten sind der experimentellen Untersuchung des Kerreffekts und der Anwendung der Meßergebnisse auf die Frage nach der Struktur der betreffenden Moleküle gewidmet.

Da für eine quantitative Diskussion vorläufig nur Messungen im Dampfzustande geeignet sind, ist es geboten, zunächst an Dämpfen möglichst genaue Messungen in größerem Umfange durchzuführen. Dabei sollen möglichst auch solche Dämpfe in die Messung einbezogen werden, bei denen die Kerrkonstante im flüssigen Zustand schon bekannt ist, um durch Vergleich der Ergebnisse, vor allem unter Heranziehung von Messungen an verdünnten Lösungen, deren Untersuchung inzwischen von Herrn Dr. Wolf in Karlsruhe aufgenommen worden ist, die experimentellen Grundlagen für eine molekulare Theorie des Kerreffekts in Flüssigkeiten zu liefern. Eine solche Theorie würde es ermöglichen, theoretisch interessante Messungen an zahlreichen Stoffen im flüssigen Zustand rasch und bequem durchzuführen, während Beobachtungen an Dämpfen viel zeitraubender und naturgemäß auf eine geringe Zahl von Substanzen beschränkt sind.

Das bis heute bei Dämpfen vorliegende experimentelle Material ist dürftig. Neben den ersten orientierenden relativen, auf Schwefelkohlenstoff bezogenen und mit weißem Licht durchgeführten Messungen der elektrischen Doppelbrechung an Gasen und organischen Dämpfen von Leiser** und Hansen*** gibt es nur noch die absoluten, genauen Messungen von Szivessy**** an Ammoniak, Schwefeldioxyd und Kohlensäure, und außerdem die bei höheren Drucken von Lyon† durchgeführte Messung der Druckabhängigkeit der Kerrkonstanten von CO_2, deren Ergebnisse übrigens von Szivessys Angaben um den Faktor 3 abweichen. Auf diese Diskrepanz soll gelegentlich zurückgekommen werden.

---

* K. L. Wolf, G. Briegleb und H. A. Stuart, erscheint gleichzeitig in der ZS. f. phys. Chem. (B).

** R. Leiser, Phys. ZS. **12**, 955, 1911.

*** D. E. Hansen, Karlsruher Dissertation 1912.

**** G. Szivessy, ZS. f. Phys. **26**, 323, 1924.

† N. Lyon, ebenda **28**, 287, 1924.

II. Meßmethode. Da bei Messungen an Gasen und Dämpfen Störungen durch Leitfähigkeit nicht zu befürchten waren, konnte eine absolute Meßmethode mit Gleichspannung benutzt werden, bei der die durch das elektrische Feld hervorgerufene Doppelbrechung mittels des außerordentlich empfindlichen Braceschen Halbschattenkompensators in der Ausführung von Szivessy* gemessen wurde. Selbstverständlich wurde mit spektral zerlegtem Licht gearbeitet.

Für den Braceschen Kompensator gilt bekanntlich die Beziehung

$$\Delta\lambda = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\sin 2\beta} \cdot \sin\varphi\,(\sin 2\alpha' - \sin 2\alpha), \qquad (1)$$

wo $\Delta\lambda$ die gesuchte Verzögerung in Wellenlängen, φ die Verzögerung der Kompensatorplatte, α' und α die Azimute der einen Hauptschwingungsrichtung der Kompensatorplatte mit und ohne Feld, β das Azimut des elektrischen Feldes, alles auf die Schwingungsrichtung des Analysators als Nullage bezogen, bedeutet. Die gesuchte Kerrsche Konstante B folgt dann aus der bekannten Beziehung

$$\Delta\lambda = B \,.\, l \,.\, E^2, \qquad (2)$$

wo l die Länge des Kondensators in Zentimetern, E die elektrische Feldstärke in CGS-Einheiten bedeutet. Für die theoretische Diskussion benutzt man besser die etwas anders definierte, bei Gasen und Dämpfen von der Wellenlänge praktisch unabhängige Kerrkonstante K_e, die mit der ersteren durch die Beziehung

$$K_e = \frac{B \,.\, \lambda}{n_0} = B \,.\, \lambda_0 \qquad (3)$$

verknüpft ist; λ_0 und n_0 bedeuten Wellenlänge und Brechungsindex im feldfreien Medium, λ die Wellenlänge im Vakuum.

III. Versuchsanordnung, optischer Teil. Dieser Teil der Versuchsanordnung war ähnlich dem von Szivessy** benutzten und ist in Fig. 1 wiedergegeben. Das Licht der Bogenlampe L wurde durch den achromatischen Kondensor A_1 auf den Spalt des Monochromators konzentriert. Durch den Achromaten A_2 wurde das monochromatische Strahlenbündel durch Abbilden des Austrittsspaltes auf die Ebene des Braceschen Kompensators Br nahezu parallel gemacht und passierte der Reihe nach die Blende Bl_1, den Polarisator P, die Blende Bl_2, den Kondensator K, den Braceschen Kompensator Br, den Analysator A und gelangte schließlich in das auf das Halbschattensystem des Kompensators scharf eingestellte Fernrohr F.

* G. Szivessy, ZS. f. Phys. **6**, 311, 1921.

** Derselbe, ebenda **26**, 323, 1924.

Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe von Zeiss-Ikon mit Goerz-Beck-Kohlen für 25 Amp. Gleichstrom und mit automatischer Regulierung.

Zur spektralen Zerlegung des Lichtes wurde ein lichtstarker Monochromator, Öffnungsverhältnis 1 : 5, von Leiss, mit Abbeschem Prisma mit konstanter Ablenkung von 90° benutzt. Um ausreichende Lichtstärke zu erhalten, waren die beiden Bilateralspalte ziemlich weit geöffnet, so daß ein Spektralbereich von etwa 20 mμ durchgelassen wurde. Sein optischer Schwerpunkt lag bei allen Messungen bei 538 mμ, wo bei der benutzten Lichtquelle für mein Auge das Optimum der Empfindlichkeit lag.

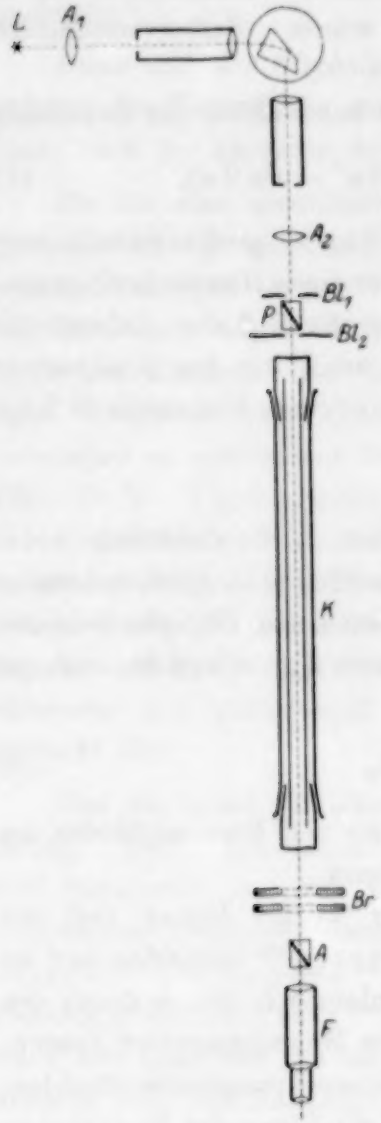


Fig. 1.

Der ganze optische Aufbau hinter dem Monochromator stand auf Zeiss-Schienen. Als Polarisatoren dienten gute Glansche Prismen von 10×10 mm² Querschnitt, deren Polarisationsrichtungen einen Winkel von möglichst 45° mit der Ebene der Kondensatorplatten bildeten. Um genau kreuzen zu können, war der Analysator mit einer Mikrometerschraube versehen.

Zur Messung der sehr kleinen Doppelbrechungen (10^{-4} bis $10^{-3}\lambda$) wurde ein Bracescher Halbschattenkompensator nach Szivessy* mit veränderlicher Empfindlichkeit von Schmidt & Haensch benutzt. Zur Feinjustierung wurde er mittels Mikrometerschraube um die vertikale Achse drehbar gemacht. Die Kompensatorplatte mit einer Verzögerung von $\varphi = 1{,}03 \cdot 10^{-2}\lambda$ bei 538 mμ (über die Messung siehe weiter unten) bestand aus zwei dünnen gekreuzten Glimmerblättchen und stammte von Steeg & Reuter. Als Halbschattenplatte diente ein drehbares Glimmerblättchen von der Verzögerung $\tau_0 \neq {}^1/_{20}\lambda$. Die wirksame Verzögerung τ ist dann nach Wedenewa**

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin 2\beta, \qquad (4)$$

* G. Szivessy, ZS. f. Phys. **6**, 311, 1921.

** Nina Wedenewa, ZS. f. Instrkde. **43**, 17, 1923.

wenn β das Azimut der Halbschattenplatten, bezogen auf die Hauptschwingungsrichtung des Analysators als Nullage, bedeutet. Durch Änderung des Azimutwinkels β kann man also die Empfindlichkeit des Apparats in weiten Grenzen variieren. Mit dieser Anordnung ließ sich bei sorgfältiger Justierung und einiger Übung eine Verzögerung von $10^{-4}\,\lambda$ auf 5 % oder auf $5 \cdot 10^{-6}\,\lambda$ genau messen.

IV. Gaskondensator und elektrischer Teil. Da organische Dämpfe zunächst bei Zimmertemperatur und später auch bei höheren Temperaturen untersucht werden sollen, durfte zur Isolation kein Hartgummi verwandt werden. Der Kondensator selbst bestand aus zwei 4 mm starken Messingplatten von 97,5 cm Länge und 20 mm Höhe. Sie waren bei einem gegenseitigen Abstand von 4 mm mit sieben Porzellanisolatoren verschraubt (siehe Fig. 2, die den Kondensator im Schnitt zeigt), so daß ein Durchbiegen der Platten bei angelegtem Felde nicht mehr zu befürchten war. Das Zusammensetzen des Kondensators bei genauer Wahrung eines gleichmäßigen Abstandes erforderte ziemlich viel Mühe und Zeit. Um schädliche Reflexionen zu vermeiden, waren die Platten mit Salpetersäure dunkel gebeizt. Die Zuleitungen zum Kondensor waren in dem äußeren Glasapparat (siehe Abschnitt III) eingeschmolzen.

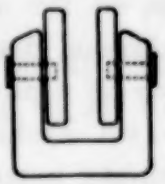


Fig. 2.

Zur Erzeugung des elektrischen Feldes diente eine Starkstrominfluenzmaschine von Wehrsen mit Motorantrieb. Der eine Pol der Maschine war dauernd geerdet und mit der einen Kondensatorplatte direkt verbunden, der andere über einen hohen Widerstand an die zweite Platte angeschlossen. Zur Erzielung möglichst konstanter Spannung waren vier große Leidener Flaschen parallel geschaltet. Die Spannung wurde mittels eines Systems von Spitzen gegen die Platte einreguliert und ließ sich während der Messung genügend lange auf $^1/_2$ bis 1 % konstant halten.

Zur Messung der am Kondensator liegenden Spannung diente ein elektrostatisches Voltmeter für Gleich- und Wechselstrom von Hartmann & Braun mit einem Meßbereich von 20000 Volt. Für die genaue Eichung des Instruments war von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in liebenswürdiger Weise ein geeichter Hochspannungstransformator Klasse E 110 : 20000 Volt zur Verfügung gestellt worden. Eichungen des in die Apparatur fest eingebauten Voltmeters in einem Abstand von sechs Monaten ergaben Konstanz desselben auf 1 %. Vor der endgültigen Messung wurde das Instrument mit einer Genauigkeit von $^1/_2$ % bei Spannungen in der Gegend von 15000 Volt geeicht. Da alle künftigen

Messungen auf Äthylchlorid bezogen werden, sind dann etwaige kleine Änderungen des Voltmeters ohne Einfluß auf die Meßgenauigkeit.

Das Feld im Kondensator konnte momentan durch einen Schalter ausgelöscht werden.

V. Glasapparatur. Aus schon genannten Gründen mußten bei der Konstruktion des Glasapparats aufgekittete Glasplatten vermieden werden. Der Gaskondensator befand sich deshalb in einem langen Glasrohr aus Jenaer Geräteglas, an dessen Enden große Schliffe mit aufgeschmolzenen, klaren, nur wenig doppelbrechenden Flintglasplatten saßen.

Es ist der Firma Schott & Gen. in Jena nach längeren Versuchen, die sie für mich in der entgegenkommendsten Weise durchgeführt hat, gelungen, das an und für sich nur geringe Doppelbrechung zeigende Flintglas SF 4 direkt auf Rohre von Jenaer Geräteglas aufzuschmelzen. Die so mit Endplatten versehenen Schliffe wurden dann einer Präzisionskühlung unterworfen, so daß die Endplatten, abgesehen vom Rande, nur noch eine gleichmäßige Doppelbrechung von etwa $5 \cdot 10^{-4}\,\lambda$, die bei der Messung herausfiel (siehe Abschnitt VII), zeigten. Das Flintglas SF 4 ist an und für sich fleckenempfindlich, doch sind die Platten, die nur mit trockenem SO_2 und trockenen organischen Dämpfen und säurefreien Flüssigkeiten in Berührung kamen, bis jetzt vollkommen klar geblieben. Mit diesen Endschliffen ist es nun möglich, organische Dämpfe und Flüssigkeiten, ohne Verunreinigungen durch Kitte befürchten zu müssen, zu messen und vor allem die Untersuchung auf höhere Temperaturen auszudehnen. Ein leichtes Fetten der Schliffe läßt sich allerdings nicht vermeiden, doch sind, solange die Fettschicht das Schliffende nicht ganz erreicht, schädliche Einwirkungen nicht zu befürchten.

Der ganze Apparat ruhte auf Zeissschen Reitern mittels passender isolierender Halter, die außerdem bei der Justierung eine seitliche Verschiebung gestatteten. Bei Überdruck wurden die Schliffe durch aufgesetzte, mit Gummieinlagen versehene Metallhülsen, die durch Messingstäbe miteinander verschraubt waren, zusammengehalten. Durch einen Schliff und eine Glasfeder war der Glasapparat an die übrige Apparatur angeschlossen.

Zur Messung des Druckes diente ein langes offenes Quecksilbermanometer. Das Vakuum wurde mit einem Teslatransformator, im Handel als Radiolux bezeichnet, geprüft.

Zum Auspumpen der Apparatur wurde eine Diffusionspumpe aus Stahl benutzt.

An Stelle von Hähnen waren Barometerverschlüsse und Quecksilberventile nach Stock* eingebaut, so daß mit Drucken bis zu $2^1/_2$ Atm. gearbeitet werden konnte. Schliffe wurden durch Spiralfedern zusammengehalten.

VI. Das Arbeiten mit dem Braceschen Kompensator und die Eichung der Kompensatorplatte. Bekanntlich berechnet sich beim Braceschen Kompensator die zu messende Verzögerung des doppelbrechenden Mediums, falls dessen Azimut, bezogen auf die Schwingungsrichtung des Analysators als Nullage, 45° beträgt, aus den Halbschattenazimuten α' und α, d. h. mit und ohne eingeschaltetes Medium mittels der Beziehung

$$\Delta = \sin\varphi\,(\sin 2\alpha' - \sin 2\alpha). \tag{5}$$

Die Azimute α und α' pflegt man nach Bergholms** Vorschlag aus den vier Ablesungen p_1, p_2, p_3, p_4 am Teilkreis (siehe Fig. 2), für die gleiche Helligkeit eintritt, mittels der Beziehung

$$\begin{aligned} 2\alpha &= \frac{\pi}{2} - (p_2 - p_1) = (p_3 - p_2) - \frac{\pi}{2} \\ &= \frac{\pi}{2} - (p_4 - p_3) = (p_1 - p_4) - \frac{\pi}{2} \end{aligned} \tag{6}$$

zu bestimmen.

Als Kriterium für die richtige Orientierung der Platte wird die Bedingung

$$p_2 - p_1 = \pi - (p_3 - p_2) = p_4 - p_3 = \pi - (p_1 - p_4) \tag{7}$$

angegeben. Man erkennt leicht, daß diese Bedingung immer erfüllt ist, wenn sich nur p_3 und p_1 bzw. p_4 und p_2 genau um π unterscheiden. Das läßt sich jedoch, guten Teilkreis vorausgesetzt, auch bei nicht ganz exakter Justierung, unvollkommener Kreuzung der Nicols (Fehler bis etwa 15 Minuten) und geringer Neigung (etwa 1°) des ganzen Kompensators oder der Kompensatorplatte allein gegen den Strahlengang erreichen, ist also gar kein für gute Justierung ausreichendes Kriterium, sondern im Gegenteil ein sehr bedenkliches, da gerade durch eine solche nicht vollkommene Justierung erhebliche Fehler in der Azimutbestimmung auftreten können. Zunächst zeigt sich, daß in solchen Fällen die Ablesungen S_1 und S_2 am Teilkreis für die Auslöschstellungen der Kompensatorplatte ohne Halbschattenplatte, in der also ihre Hauptschwingungsrichtungen mit denen der Polarisatoren zusammenfallen, sich nicht mehr um genau $\pi/2$ unter-

* Siehe Moser, „Die Reindarstellung von Gasen".

** C. Bergholm, Ann. d. Phys. **44**, 1053, 1914; ferner F. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik, 15. Aufl., S. 409, 1927.

scheiden. So zeigte die von mir benutzte Steeg & Reuter-Platte Abweichungen von etwa 60 Minuten, eine selbst hergestellte Eichplatte von $\Delta\lambda = \frac{1}{15\lambda}$ eine solche von etwa 10 Minuten. Bei der Steeg & Reuter-Platte, aber nicht bei der anderen, waren die Winkel $\alpha_1 \ldots \alpha_4$ bzw. $\alpha_1' \ldots \alpha_4'$ unter sich gleich, wie eigentlich zu erwarten. In solchen Fällen müssen die absoluten Werte von α und α', gerechnet nach der Beziehung (6), die $S_1 \perp S_2$ voraussetzt, vollkommen falsch werden. Solange man nur $\sin 2\alpha' - \sin 2\alpha$ braucht, was für relative Messungen genügt, spielt das praktisch keine Rolle, da die Rechnung von $\alpha' - \alpha$ in allen vier Quadranten aus den direkten Abweichungen gegen die Nullagen S_1 und S_2 mit der Rechnung nach Formel (6) identisch wird. Bei der Bestimmung der absoluten Verzögerung φ der Kompensatorplatte dagegen nach der üblichen Methode (siehe weiter unten) braucht man die absoluten Werte, muß diese also als Differenzen der Halbschatteneinstellung gegen die Nullagen bestimmen. Dieses Verfahren wird aber ungenau, da die Einstellung der Nullagen mit abnehmender Verzögerung der Kompensatorplatte immer unempfindlicher wird.

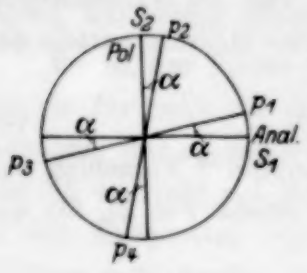


Fig. 3.

Ob sich diese Unstimmigkeiten in praxi immer beheben lassen, erscheint fraglich, da die auf wenige Minuten verbesserte Justierung umständlich und zeitraubend ist und vor allem wegen geringer Intensitäten, Unvollkommenheiten der Polarisatoren und der Kompensatorplatte sowie wegen der Lichtzerstreuung an den Oberflächen ihre Grenzen haben dürfte. Die von Steeg & Reuter durch Kreuzung zweier Glimmerplättchen hergestellte Kompensatorplatte war frei gespannt und ganz schwach gewellt, so daß ihre Stellung $\perp$ zum Strahlengang nicht ganz exakt definiert war, die Eichplatte sicher plan und gleichmäßig dick.

Aus Mangel an Zeit kann ich diese Frage nicht weiter verfolgen, doch wäre eine eingehende Nachprüfung sehr wünschenswert.

Zur Eichung der Kompensatorplatte pflegt man diese gegen eine Eichplatte von so großer Verzögerung $\bar{\varphi}$ auszutauschen, daß diese direkt mit Hilfe eines Soleilschen Halbschattenkompensators nach Szivessy gemessen werden kann. Aus der Beziehung

$$\sin\varphi = \frac{\sin\bar{\varphi} \cdot \sin 2\bar{\alpha}}{\sin 2\alpha},$$

wo $\bar{\alpha}$ und α die Azimute der Eich- bzw. Kompensatorplatte bedeuten, läßt sich dann φ direkt bestimmen. Da aber die sichere Bestimmung der Absolutwerte der Azimute, wie oben gezeigt, auf Schwierigkeiten stieß, wurde die Doppelbrechung der Eichplatte noch auf zwei anderen Wegen bestimmt.

Einmal wurde die Verzögerung direkt mit Hilfe des Soleilschen Halbschattenkompensators bestimmt. Diese Methode ist ihrer Unempfindlichkeit wegen naturgemäß mit einem Fehler von einigen Prozenten behaftet, ist aber die direkteste und sicher frei von den erwähnten schwer kontrollierbaren Fehlern bei der Azimutmessung. Außerdem wurde die Verzögerung direkt mit Hilfe des Braceschen Kompensators gemessen, wobei als Kompensatorplatte die schon erwähnte Eichplatte mit einer Verzögerung von $\bar{\varphi} = 0{,}0662 \cdot \lambda$ für $\lambda = 538\,\mathrm{m}\mu$ benutzt wurde; das hatte den Vorteil, daß nur die Differenzen der Sinusse in die Rechnung eingingen. Die Resultate der Eichung nach den drei Methoden sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Methode	$\varphi \cdot 10^2$ (in λ) bei 538 mμ
$\sin\varphi = \dfrac{\sin\bar{\varphi} \cdot \sin 2\bar{\alpha}}{\sin 2\alpha}$	1,05
Mit Halbschattenkompensator nach Soleil . . .	1,05 ± 0,03
Aus $\varphi = \sin\bar{\varphi} \cdot (\sin 2\alpha' - \sin 2\alpha)$	0,98

Als Mittelwert wurde $1{,}03 \cdot 10^{-2}\,\lambda$ angenommen.

VII. Gang der Messung. Untersucht wurden Schwefeldioxyd, Methylchlorid, Methylbromid, Dimethyläther und Äthylchlorid. SO_2 wurde einer handelsüblichen Stahlflasche entnommen und mittels konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. CH_3Cl, CH_3Br und $(CH_3)_2O$ wurden von Kahlbaum in Stahlflaschen bezogen; bei Äthylchlorid wurde das handelsübliche Präparat Chloräthyl „Dr. Henning“ chemisch rein benutzt. Sämtliche Substanzen wurden im Vakuum destilliert und nur eine mittlere Fraktion zur Untersuchung verwandt. Damit erübrigte sich bei den organischen Stoffen eine besondere Trocknung.

Der Kondensator wurde so orientiert, daß seine Platten einen Winkel von möglichst 45° mit den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren bildeten, und die Endschliffe so gedreht, daß ihre Schwingungsrichtungen ungefähr mit jenen der Polarisatoren zusammenfielen, sie also möglichst kleine Doppelbrechung ergaben. Wurden bei höheren Drucken die Metall-

hülsen, die die Schliffe zusammenhielten, fester verschraubt, so traten merkliche Doppelbrechungen bis etwa $5 \cdot 10^{-4}$ λ auf. Solange sie aber diese Größenordnung nicht überschreiten, ändern sich, wie sich aus der Beziehung für die zu messende Doppelbrechung, Gleichung (5), ergibt, beim Einschalten einer schwach doppelbrechenden Platte die Ausdrücke $\sin 2\alpha'$ bzw. $\sin 2\alpha$ (α' und α die Azimute mit und ohne Feld) um denselben konstanten Betrag, so daß das Meßergebnis dadurch nicht beeinflußt wird. Außerdem wurde durch besondere Versuche, sei es durch Lockern der Verschraubung oder durch Einschalten von weiteren schwach doppelbrechenden Schliffen, festgestellt, daß ein Einfluß auf das Meßresultat innerhalb der Beobachtungsfehler von 1% nicht vorhanden war.

Da es bei den Messungen darauf ankam, rasch hintereinander die Azimute mit und ohne Feld zu bestimmen, wurden bei jedem Dampf dieselben zunächst roh in der üblichen Weise (siehe Kohlrausch) aus Messungen in allen vier Quadranten ermittelt und dann durch gehäufte Messungen in einem einzigen Quadranten die Winkeldifferenz $\alpha' - \alpha$ möglichst genau festgestellt.

Immer wurde von kleinen Spannungen bis dicht zur Durchschlagsspannung heraufgegangen und die Azimute bei jeder einzelnen Spannung wiederholt bestimmt. Wie ein Blick auf Tabelle 2 zeigt, in der für einige Dämpfe die Abhängigkeit der gemessenen Verzögerung $\Delta\lambda$ (Einzelbeobachtungen) dividiert durch das Quadrat der Feldstärke V in Volt eingetragen ist, erweist sich $\frac{\Delta\lambda}{V^2}$ innerhalb der Beobachtungsfehler als konstant. Das ist nicht selbstverständlich, da es von vornherein nicht ausgeschlossen ist, daß vom Druck und vom betreffenden Dampf abhängige Adsorptions-

Tabelle 2. Abhängigkeit von $\frac{\Delta\lambda}{V^2}$ von der Feldstärke bei 538 mμ.

Methylchlorid $p = 1532$ mm; $t = 19{,}4^0$		Methylbromid $p = 966$ mm; $t = 18{,}8^0$		Schwefeldioxyd $p = 1483$ mm; $t = 16{,}3^0$	
$V \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta\lambda}{V^2} \cdot 10^{12}$	$V \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta\lambda}{V^2} \cdot 10^{12}$	$V \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta\lambda}{V^2} \cdot 10^{12}$
10,65	9,84	11,45	7,34	11,2	— 2,32
11,0	9,90	11,45	7,20	12,8	— 2,38
11,0	9,72	11,7	7,34	14,35	— 2,34
13,4	9,90	13,1	7,34	15,3	— 2,28
13,5	9,60	13,2	7,62	16,7	— 2,32
13,35	9,99	14,1	7,06	17,6	— 2,28
14,65	9,90	14,1	7,41	17,8	— 2,35
14,8	9,85	14,1	7,34	18,7	— 2,50
16,3	10,1	15,7	7,48	18,6	— 2,31
16,3	9,90	15,6	7,41	18,6	— 2,34

schichten als elektrische Doppelschichten wirken und somit in der Nähe der Kondensatorplatten ein größeres Potentialgefälle hervorrufen. In diesem Falle müßte die Kerrkonstante mit wachsender Spannung scheinbar schneller als mit V^2 ansteigen. Aus dem Umstande, daß bei Dielektrizitätskonstantenmessungen diese Adsorptionsschichten noch eben nachweisbar sind, darf man zwar erwarten, daß sie bei den hier benutzten großen Abständen und hohen Spannungen keine Rolle mehr spielen. Wie die Messungen zeigen, ist das auch tatsächlich der Fall, so daß hier keine Fehler durch elektrische Doppelschichten wie etwa bei Untersuchungen von Kathodenstrahlen im elektrischen Felde auftreten.

Eine weitere Fehlerquelle bei der Bestimmung der elektrischen Doppelbrechung eines Dampfes liegt darin, daß das Azimut des elektrischen Feldes, bezogen auf die Nullage des Analysators, sich nur genähert bei 45° einstellen läßt und außerdem bei unvermeidlichen Manipulationen am Apparate kleine Schwankungen erfährt. Dazu kommen noch geringfügige Änderungen in der Justierung. Aus diesem Grunde sind die Messungen so durchgeführt worden, daß bei jeden Dampfe an die Messung, bei den endgültigen Messungen noch am gleichen Tage, eine weitere mit Äthylchlorid, das frisch destilliert in der Apparatur dauernd zur Verfügung war, angeschlossen wurde, so daß sämtliche Messungen als Relativmessungen, bezogen auf Äthylchlorid, anzusehen sind.

Um einen absoluten Wert zu erhalten, wurde von sämtlichen Äthylchloridmessungen ein Mittelwert genommen (siehe nächsten Abschnitt).

VIII. Ergebnis der Messungen. In Tabelle 3 sind sämtliche sich auf 7 Wochen verteilende Messungen zusammengestellt. Vergleichbar sind immer die in einer horizontalen Reihe stehenden Werte, da diese ohne Änderung der Apparatur nacheinander ausgeführt worden sind. Es zeigt sich, daß die zu ganz verschiedenen Zeiten erhaltenen Werte, auf gleiches Äthylchlorid bezogen, bei Berücksichtigung der verschiedenen Temperaturen auf 1,5 %, in einem einzigen Falle auf 3 %, konstant geblieben sind.

In Tabelle 4 finden sich nochmals alle Werte für Äthylchlorid, jetzt aber auf die Temperatur von 18° umgerechnet. Da bei allen untersuchten Substanzen das Dipolglied, siehe Abschnitt IX, welches umgekehrt proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur verläuft, in der Kerrkonstante weit überwiegt, und da diese selbst proportional der Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter ist, darf bei dieser Umrechnung B umgekehrt proportional der dritten Potenz der absoluten Temperatur gesetzt werden.

Tabelle 3*. $\Delta\lambda$, bezogen auf 760 mm und 10000 Volt bei 538 mμ.

Äthylchlorid		Methylchlorid		Methylbromid		Dimethyläther		Schwefeldioxyd	
$\Delta\lambda . 10^4$	Temp.	$\Delta\lambda . 10^4$	Temp.	$\Delta\lambda . 10^4$	Temp.	$\Delta\lambda . 10^4$	Temp.	$\Delta\lambda . 10^4$	Temp.
6,58	21,1°	4,83 4,89 4,86 4,89	19,6° 19,4° 18,7° 17,0°	5,37	19,5°				
				Apparat neu zusammengesetzt.					
6,87	19,8°			5,63	18,5°				
				Neu justiert.					
6,49	19,2°					— 0,45	20,4°	— 1,16	19,4°
				Endgültige Meßreihe.					
6,67	18,7°	4,80	18,5°						
				Neu justiert.					
6,87 6,98	18,5° 16,8°			5,72	18,8°	— 0,51	17,1°		
				Neu justiert.					
6,78	16,8°							— 1,22	16,3°

Tabelle 4. Messungen an Äthylchlorid bei 538 mμ, bezogen auf 760 mm und 10000 Volt.

$\Delta\lambda . 10^4$ gemessen	Temperatur	$\Delta\lambda . 10^4$ auf 18° umgerechnet
6,58	21,0°	6,78
6,87	19,8°	6,90
6,49	19,2°	6,56
6,67	18,7°	6,71
6,87	18,5°	6,90
6,98	16,8°	6,91
6,78	16,8°	6,70
		Mittel: 6,78

Als Mittelwert wurde unter Berücksichtigung des Umstandes, daß ein von 45° verschiedenes Azimut des elektrischen Feldes immer einen zu kleinen Wert gibt, $\Delta\lambda = 6{,}85 . 10^{-4}$ angenommen, bei 538 mμ, 760 mm, $t = 18°$ und 10000 Volt. Daraus errechnet sich bei einem Plattenabstand von 0,398 cm im Mittel und einer, wegen der Inhomogenität des Feldes an den Enden nach Chaumont** korrigierten Kondensatorlänge von 97,6 cm für Äthylchlorid $B = 10{,}0 . 10^{-10}$ bei 538 mμ, $= 18°$ und 760 mm, nach der idealen Gasgleichung gerechnet. Dem-

* Da CH_3Cl und $(CH_3)_2O$ fast leeren Stahlflaschen entstammten und daher stark mit höher siedenden Stoffen verunreinigt waren, weichen die hier mitgeteilten Werte erheblich von den endgültigen, die an Substanzen aus frisch bezogenen Bomben gewonnen sind, ab.

** L. Chaumont, Ann. de phys. 5. 17, 1916.

entsprechend sind alle weiterhin für die anderen Dämpfe mitgeteilten Werte korrigiert worden.

Da die Genauigkeit von Kerreffektmessungen in der Literatur nicht immer richtig eingeschätzt wird, was aber bei der Verwendung der beobachteten Werte bei der Diskussion von Molekülmodellen entscheidend werden kann, ist es wichtig, hier die nötige Klarheit zu schaffen.

Der Eichwert für die Kompensatorplatte ist mit einem Fehler von 2 % behaftet, dazu kommen 1 %, herrührend von der unvollkommenen Orientierung der Kondensatorplatten, und ein Fehler von $^1/_2$ % in der Lage des ausgeblendeten Spektralbereichs. Unsicherheiten in der Spannung und im Abstand der Kondensatorplatten, die auf je $^1/_2$ % definiert sind, aber quadratisch eingehen, ergeben zusammen 2 %. Schließlich sind die Azimutmessungen selbst mit einem Fehler von etwa 1 % behaftet, so daß bei allen Dämpfen im ungünstigsten Falle mit einem Gesamtfehler von 6 bis 7 % gerechnet werden muß. Vergleicht man aber den Wert für SO_2, siehe Tabelle 6, mit dem von Szivessy beobachteten, der ebenfalls absolute Messungen mit dem Braceschen Kompensator ausgeführt hat, dessen Endwert aber infolge Eichung des Voltmeters mittels des elektrischen Kerreffekts von CS_2 und Kalibrierung des Kondensators mittels des Kerreffekts von Äthyläther mit derselben Fehlergröße behaftet erscheint, so wird man auf Grund der geringen Abweichung von 2 % zwischen beiden mit ganz verschieden kalibrierten Apparaturen erhaltenen Messungen annehmen dürfen, daß sich die Fehler zum Teil kompensiert haben, das Resultat also mit einem viel kleineren Absolutfehler behaftet ist.

Beim Vergleich der Werte der einzelnen Dämpfe untereinander ist im ungünstigsten Falle ein Fehler von 2 % anzusetzen, doch ist auch hier die Genauigkeit größer, wie Tabelle 3 zeigt.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse für alle gemessenen Substanzen zusammengestellt. In der fünften Spalte stehen die direkt beobachteten, unter Benutzung des Absolutwertes von Äthylchlorid schon korrigierten B-Werte, in der nächsten Spalte finden sich die nach der idealen Gasgleichung auf 760 mm und 18° sowie auf 589 mμ umgerechneten Werte, wobei, wie bei Dämpfen zulässig, B umgekehrt proportional der Wellenlänge gesetzt wurde. In der siebenten Spalte stehen die B- und K_c-Werte, wie man sie erhält, wenn man die Abweichungen vom idealen Gasgesetz zwischen 760 mm und dem Meßdrucke berücksichtigt, d. h. die B-Werte, die man bei 760 mm, 18° und 589 mμ direkt messen würde. In der achten und neunten Spalte endlich sind die Abweichungen von den idealen Gasdichten eingetragen.

Tabelle 5.

Substanz	Formel	Druck in mm Hg	Temp. in °C	$B \cdot 10^{10}$, beob. bei 538 mμ	$B \cdot 10^{10}$, bez. auf 589 mμ, 760 mm u. 18°, ideale Gasgleichung	$B \cdot 10^{10}$ bei 589 mμ, bez. auf 760 mm und 18°, Zustandsgleichung	$K_\varrho \cdot 10^{15}$ bei 589 mμ, bez. auf 760 mm und 18°, Zustandsgleichung	Abweichungen in Proz. von der idealen Gasgleichung beim Meßdruck	Abweichungen in Proz. von der idealen Gasgleichung bei 760 mm
Schwefeldioxyd .	SO_2	1483	16,3	− 3,56	− 1,64	− 1,56	− 9,2	6,4	1,6
Methylchlorid .	CH_3Cl	1302	20,5	11,5	6,28	6,03	35,6	6,0	2,1
Methylbromid .	CH_3Br	966	18,8	10,51	7,64	7,54	44,5	4	2,6
Methyläther . .	$(CH_3)_2O$	1568	19,3	− 2,01	− 0,89	− 0,83	− 4,9	8,8	2,2
Äthylchlorid . .	C_2H_5Cl	880	18,5	11,55	9,16	9,05	53,3	4,5	3,3

Tabelle 6.

Substanz	$B \cdot 10^{10}$, bez. auf 589 mμ, 760 mm, 18°, ideale Gasgleichung		B, bez. auf $CS_2 = 100$, bei 760 mm, 20°, ideale Gasgleichung	
	Stuart	Szivessy	Stuart	Hansen
Schwefeldioxyd	− 1,64	− 1,67 ($t = 17{,}3°$) (− 1,66 bei 18°)	− 0,05	− 0,047
Methylchlorid	6,28		0,191	0,169
Methylbromid	7,64		0,232	0,254
Methyläther	− 0,89		− 0,027	—
Äthylchlorid	9,16		0,279	0,27

Bei SO_2, CH_3Cl und $(CH_3)_2O$ sind die Dampfdichten bei 760 mm und 0° bekannt*. Die Abweichungen von den idealen Gasdichten liegen hier alle in der Gegend von 2,5 %. Bei 18° wird man mit einer um etwa $^1/_{20}$ kleineren Abweichung rechnen dürfen. Die so abgeschätzten Werte finden sich in der Tabelle. Für die anderen Dämpfe wurden unter der Annahme, daß die gesuchten Abweichungen immer proportional den bei allen Dämpfen bekannten* a-Werten der van der Waalsschen Zustandsgleichung verlaufen, die entsprechenden Werte extrapoliert. Bei der Abschätzung der Werte beim Meßdruck wurde angenommen, daß die Abweichungen im Sinne der van der Waalsschen Gleichung umgekehrt proportional dem Quadrat des spezifischen Volumens wachsen. Diese in die letzte Spalte eingetragenen Werte dürften ziemlich unsicher sein, wie sich aus einem Vergleich mit den bekannten, eine obere Grenze ergebenden Dampfdichten der gesättigten Dämpfe ergibt. Die letzteren sind allerdings ebenfalls recht unzuverlässig. Eine Messung des der Dichte proportionalen Kerreffekts in Abhängigkeit vom Drucke würde wegen der

* Landolt-Börnstein.

geringen Doppelbrechung bei kleinen Drucken und der durch die letzteren bedingten niedrigen am Voltmeter schlecht ablesbaren Spannungen nicht weiter helfen. Es zeigt sich also, daß in der Dampfdichtekorrektur eine bisher nicht beachtete wesentliche Fehlerquelle steckt, die die Größe des Gesamtfehlers erreichen kann. Ich hoffe, in Bälde noch einmal darauf zurückzukommen. Eine geeignete Methode zur Messung von Dampfdichten soll im hiesigen Institut ausgearbeitet werden.

Zum Vergleich sind in Tabelle 6 die hier gefundenen Werte mit den von anderen Autoren mitgeteilten zusammengestellt. Die Werte in Spalte 4 sind auf 20° umgerechnet und auf die von Chaumont gemessene Kerrkonstante von CS_2, $B = 3{,}22 \cdot 10^{-7}$ bei 20° und 589 mμ, bezogen. Hansens Werte beziehen sich auf Zimmertemperatur. Wie bereits erwähnt, ist die Übereinstimmung bei SO_2 mit dem von Szivessy gefundenen Werte sehr gut. Vergleicht man die relativen Werte mit denen von Hansen, so ergeben sich bei CH_3Cl und CH_3Br ganz erhebliche Abweichungen; wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß die Hansenschen Messungen die ersten orientierenden Beobachtungen darstellen. Bei SO_2 und C_2H_5Cl ist die Übereinstimmung dagegen recht befriedigend.

IX. Diskussion des Beobachtungsmaterials. Wie schon in der Einleitung bemerkt, liegt die Bedeutung von Kerreffektmessungen vor allem darin, daß sie eine Berechnung des Deformationsellipsoids sowie der Lage des elektrischen Moments gestatten.

Bei Molekülen mit einer Symmetrieachse läßt sich zwar das Deformationsellipsoid auch aus Messungen des Depolarisationsgrades bei der molekularen Lichtzerstreuung ableiten, wobei sich allerdings für die Polarisierbarkeiten eines Moleküls in den Hauptachsen zwei verschiedene Wertepaare ergeben*, zwischen denen man nur anschaulich mit Hilfe der Silbersteinschen** Vorstellung der atomaren Dipole entscheiden kann. Nun sind bereits die Messungen des Depolarisationsgrades, wie ein Vergleich der Werte der einzelnen Autoren zeigt, mit großen Fehlern behaftet, die vorwiegend im Sinne einer Vergrößerung des ohnehin meist kleinen Depolarisationsgrades wirken. Dazu kommt, daß durch polarisierte Ramanlinien ein zu großer Depolarisationsgrad vorgetäuscht werden kann***. Es ist zwar zu erwarten, daß dieser Einfluß im allgemeinen unmerklich bleibt, da die Intensität des Ramanlichtes bei Dämpfen nach

---

* R. Gans, Ann. d. Phys. **65**, 115, 1921.

** L. Silberstein, Phil. Mag. **33**, 92, 215, 521, 1927; vgl. auch K. L. Wolf, G. Briegleb und H. A. Stuart, l. c.

*** K. L. Wolf, G. Briegleb und H. A. Stuart, l. c.

einer Messung von Ramdas an Äther* nur etwa $1\,^0/_{00}$ des gesamten Streulichtes ausmacht. Die experimentelle Bestimmung des Beitrages vom Ramanlicht dürfte nicht ganz einfach sein, da unter anderem die unverschobene Linie selbst durch Ramanlicht (Rotationen und langwellige Eigenschwingungen) stark verbreitert** ist und ihre Ränder erheblich depolarisiert*** sind. Bei dieser Sachlage ist es sehr günstig, daß wir bei Molekülen mit einer Symmetrieachse aus dem Kerreffekt allein, zumal die elektrischen Momente heute meist genügend genau bekannt sind, die Größe der optischen Polarisierbarkeiten und damit auch die Anisotropie und den wahren Depolarisationsgrad auf wenige Prozent bestimmen können.

Bei Molekülen ohne Symmetrieachse, z. B. SO_2 oder $(CH_3)_2O$, muß allerdings zur Berechnung des vollständigen Deformationsellipsoids der gemessene Depolarisationsgrad benutzt werden. Mit welcher Unsicherheit dann die Werte für die Polarisierbarkeiten behaftet sind, ist, wie die Diskussion der einzelnen Beispiele zeigt, von Fall zu Fall verschieden.

Wegen der benutzten Formeln und Bezeichnungen sei auf die einleitende Arbeit**** (im folgenden kurz mit A I bezeichnet) verwiesen. Bei der Berechnung der Polarisierbarkeiten soll aber von jetzt ab immer die Zustandsgleichung berücksichtigt, d. h. bei der Berechnung des Θ_1- und Θ_2-Gliedes sowie der mittleren Polarisierbarkeit $\frac{b_1 + b_2 + b_3}{3}$ die wahre Dichte, soweit sie sich, vgl. Tabelle 5, abschätzen lassen, benutzt werden.

Methylchlorid†. Bei Berücksichtigung der Zustandsgleichung ergeben die Messungen $K_e = 35{,}6 \cdot 10^{-15}$ bei 18° und 760 mm. Bekannt sind ferner der Depolarisationsgrad $\Delta = 0{,}015_2$†† und ferner das elektrische Moment, das von Herrn Fuchs††† im hiesigen Institut an CH_3Cl derselben Herkunft zu $1{,}89 \cdot 10^{-18}$ bestimmt†††† worden ist. Das von Kahlbaum bezogene CH_3Cl ist nach Mitteilung der Firma als sehr

---

* R. A. Ramdas, Ind. Journ. of Phys. **3**, 131, 1928.

** W. Gerlach, Ann. d. Phys. **1**, 361, 1929.

*** C. V. Raman und K. S. Krishnan, Nature **122**, 882, 1928.

**** H. A. Stuart, l. c.

† C. V. Raman und K. S. Krishnan (Phil. Mag. **3**, 713, 1927) haben aus den Kerreffektmessungen von Hansen und dem bekannten Depolarisationsgrad das elektrische Moment zu $1{,}66 \cdot 10^{-18}$ bestimmt. Doch ist es heute, wo das elektrische Moment gut bekannt ist, richtiger, umgekehrt das Deformationsellipsoid zu bestimmen.

†† J. Cabannes und J. Granier, C. R. **182**, 885, 1926.

††† O. Fuchs, erscheint demnächst in der ZS. f. Phys.

†††† R. Sänger, Phys. ZS. **27**, 556, 1926, findet $\mu = 1{,}97^{-18}$ und S. C. Sircar, Ind. Journ. of Phys. **3**, 197, 1928, $1{,}69 \cdot 10^{-18}$, d. h. durch einen unglücklichen Zufall fast genau den Wert, den Raman und Krishnan aus den ihnen zur Verfügung stehenden K_e- und Δ-Werten berechnet haben.

rein anzusehen; geringe Mengen von höher chloriertem Methan werden durch die fraktionierte Destilllation beseitigt.

Die Rechnung verläuft genau wie bei HCl (vgl. A I), mit $\Delta = 0{,}015$ bestimmt sich K_{e_1} genähert zu $0{,}83 \cdot 10^{-15}$ und damit K_{e_2} zu $34{,}8 \cdot 10^{-15}$. Aus dem positiven K_{e_2} folgt dann, daß die Achse der größten Polarisierbarkeit, die wir b_1 nennen wollen, in die Richtung des elektrischen Moments, d. h. in die Längsrichtung C—Cl des Moleküls, die gleichzeitig Symmetrieachse ist, fällt, d. h. daß $b_2 = b_3$ oder $\mu = \mu_1$ ist. Die optische Anisotropie berechnet sich dann zu $14{,}4 \cdot 10^{-25}$, und damit wird K_{e_1} genau $= 0{,}58 \cdot 10^{-15}$ oder $K_{e_2} = 35{,}0 \cdot 10^{-15}$ und damit $b_1 - b_2$ genau $= 14{,}5 \cdot 10^{-25}$. Für $b_1 + 2b_2$ findet sich aus der Molekularrefraktion $150{,}9 \cdot 10^{-25}$, so daß sich $b_1 = 60{,}0 \cdot 10^{-25}$ und $b_2 = b_3 = 45{,}5 \cdot 10^{-25}$ ergibt. Für Δ würde sich daraus 0,0106 berechnen.

Methylbromid. Gemessen ist $K_e = 44{,}5 \cdot 10^{-15}$ bei 760 mm und 18°. Das elektrische Moment ist nach Höjendahls* Auswertung der Pohrtschen** Messung $1{,}82 \cdot 10^{-18}$, d. h. um $0{,}07 \cdot 10^{-18}$ kleiner als das ebenfalls von ihm aus Pohrts Messungen zu $1{,}89 \cdot 10^{-18}$ errechnete Moment von CH_3Cl; auch die bei C_6H_5Cl und C_6H_5Br vorliegenden Messungen lassen eine Abnahme des Moments vom Chlorid zum Bromid erkennen. Da für CH_3Cl $\mu = 1{,}89 \cdot 10^{-18}$ als richtig anzusehen ist, setzen wir für CH_3Br $\mu = 1{,}82 \cdot 10^{-18}$. Der Depolarisationsgrad ist nicht gemessen.

Die gegenüber CH_3Cl vergrößerte Kerrkonstante ist also auf die stärkere Anisotropie zurückzuführen, was bei der größeren Polarisierbarkeit des Bromatoms gegenüber dem Chloratom ohne weiteres einleuchtet. In derselben Weise wie bei CH_3Cl finden wir dann der Reihe nach: $K_{e_1} = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$, $K_{e_2} = 43{,}3 \cdot 10^{-15}$, $b_1 - b_2 = 19{,}2 \cdot 10^{-25}$ und mit $b_1 + 2b_2 = 166{,}5 \cdot 10^{-25}$, $b_1 = 68{,}3 \cdot 10^{-25}$ und $b_2 = b_3 = 49{,}1 \cdot 10^{-25}$. Für Δ würde sich daraus 0,015 ergeben.

Dimethyläther. Die Messung ergibt $K_e = -4{,}9 \cdot 10^{-15}$ bei 18° und 760 mm. Bekannt ist ferner aus früheren Messungen des Verfassers*** am Dampfe das elektrische Moment $\mu = 1{,}29 \cdot 10^{-18}$ ****. Der Depolarisationsgrad selbst ist nicht gemessen. Wir dürfen aber als sicher annehmen, daß er nicht größer, sondern kleiner als der des Äthyl-

---

* K. Höjendahl, Phys. ZS. **30**, 391, 1929.

** G. Pohrt, Ann. d. Phys. **52**, 569, 1913.

*** H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **51**, 490, 1928.

**** R. Sänger und O. Steiger, Helv. Phys. Acta **2**, 136, 1929, finden $\mu = 1{,}32 \cdot 10^{-18}$.

äthers ist, der von Ramakrishna Rao* zu 0,0256 gemessen worden ist, da Äther wegen der längeren Seitenketten** bei gleichem Winkel am O-Atom im Sinne der Silbersteinschen Theorie stärker anisotrop als Methyläther sein muß. Sollte der Winkel nicht konstant sein, so wird er, wie der größere Wert von μ gegenüber Äthyl- und Propyläther*** ($\mu = 0{,}85 \cdot 10^{-18}$) zeigt, bei Methyläther kleiner sein, was sich wiederum zugunsten einer abnehmenden Anisotropie auswirken würde. Als wahrscheinlichsten Wert für Δ wählen wir 0,02. Um zu zeigen, daß der Δ-Wert auf das Endergebnis nur geringen Einfluß hat, ist außerdem auch mit $\Delta = 0{,}026$ gerechnet worden. Die letzteren Werte sind immer in Klammern hinzugefügt.

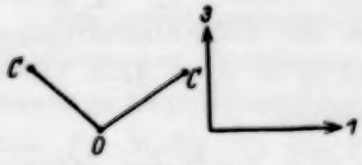


Fig. 4.

Aus dem Vorhandensein eines elektrischen Moments folgt die Winklung am O-Atom, so daß wir die Achsen so legen, daß (siehe Fig. 4) $\mu = \mu_3$, $\mu_1 = \mu_2 = 0$ wird und daß b_2 zur Ebene COC senkrecht steht. Die Rechnung verläuft dann genau wie bei SO_2 (vgl. A I) und ergibt für K_{ε_1} $1{,}14 \cdot 10^{-15}$ ($1{,}52 \cdot 10^{-15}$). Damit wird $K_{\varepsilon_2} = -6{,}0 \cdot 10^{-15}$ ($6{,}4 \cdot 10^{-15}$). Für b_1, b_2 und b_3 finden wir die drei Bestimmungsgleichungen

I. $2b_3 - b_1 - b_2 = -9{,}3 \cdot 10^{-25}$ ($-11{,}5 \cdot 10^{-25}$), Kerreffekt;

II. $b_1 + b_2 + b_3 = 154{,}5 \cdot 10^{-25}$, Molekularrefraktion;

III. $(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2 = 820 \cdot 10^{-50}$ ($1100 \cdot 10^{-50}$), Lichtzerstreuung.

Daraus berechnet sich (die Zweideutigkeit der Lösung läßt sich anschaulich wie bei SO_2 beheben):

für $\Delta = 0{,}02$		und	$\Delta = 0{,}026$	
$b_1 = 64{,}6$	$\cdot 10^{-25}$,		$b_1 = 66{,}6$	$\cdot 10^{-25}$.
$b_2 = 41{,}4$			$b_2 = 40{,}2$	
$b_3 = 48{,}4$			$b_3 = 47{,}7$	

Es zeigt sich also, daß die Werte für die einzelnen Polarisierbarkeiten nur um etwa 3 % abweichen, obwohl der Depolarisationsgrad um mehr als 20 % verschieden angesetzt wurde, d. h. maßgebend für die Genauigkeit der Polarisierbarkeiten sind in diesem Falle in erster Linie die

---

* J. Ramakrishna Rao, Ind. Journ. of Phys. **2**, 61, 1927.

** Wegen der Gestalt der Atommoleküle siehe die im Druck befindliche Arbeit des Verfassers in der Phys. ZS.

*** R. Sänger und O. Steiger, l. c.

Molekularrefraktion und die Zustandsgleichung, dann der Kerreffekt und zuletzt der Depolarisationsgrad bei der Lichtzerstreuung.

Äthylchlorid. Dieses Molekül verdient besonderes Interesse, weil man hier nicht nur einige Modelle ausschließen, sondern auch ein ganz bestimmtes Modell als sehr wahrscheinlich angeben kann.

Gegeben sind die Kerrkonstante $K_e = 53{,}3 \cdot 10^{-15}$ bei 760 mm und 18°, $\mu = 2{,}08 \cdot 10^{-18}$ * und $\Delta = 0{,}0163$ **. Daraus erhalten wir $K_{e_1} = 1{,}63 \cdot 10^{-15}$ und $K_{e_2} = 51{,}7 \cdot 10^{-15}$. Um weiterrechnen zu können, müssen wir die Lage der Atome festlegen und wollen dabei vier verschiedene Möglichkeiten betrachten.

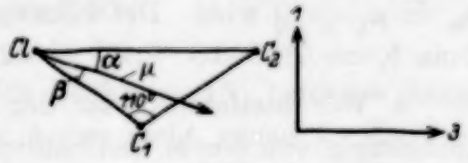


Fig. 5.

1. Das geradlinige Modell ***. Die Rechnung verläuft hier genau wie bei CH_3Cl und ergibt für $b_1 - b_2$ $1{,}72 \cdot 10^{-25}$ und für Δ 0,008, während $\Delta = 0{,}016$ gemessen ist. Diese Abweichung ist so groß, daß wir das gestreckte Modell als mit den Messungen unvereinbar ausschließen dürfen, ganz abgesehen davon, daß es der geläufigen und erprobten Vorstellung der klassischen Stereochemie von der Valenzwinkelung am C-Atom widerspricht.

2. Wir nehmen am C-Atom einen Valenzwinkel von 110° (Tetraedersymmetrie am C-Atom bei vier einfachen Bindungen) an. Einen Anhaltspunkt für die Lage der Achsen des Deformationsellipsoids gewinnen wir durch folgende Überlegung. Cl und CH_3 besitzen bekanntlich angenähert die gleichen Oktettrefraktionen, nämlich Cl 6,57 und CH_3 6,32 ****, und außerdem in organischen Verbindungen morphotropische Ähnlichkeit. Wir dürfen also Äthylchlorid hinsichtlich seines Deformationsellipsoids als dem Propan ähnlich ansehen, zumal bei beiden Molekülen derselbe Depolarisationsgrad beobachtet ist, und sind damit berechtigt, die Achsen wie in Fig. 5 zu legen, d. h. $\mu_3 = 0$ und b_2 senkrecht zur Ebene Cl, C_1, C_2. Wir betrachten zuerst den Fall, daß μ in die Richtung Cl—C_1 fällt, d. h. daß $\mu_1 = \mu \cos 55$ oder $\mu_3 = \mu \cdot \cos 35$ wird. Der gemessene Kerreffekt ergibt dann die Beziehung

$$1{,}01 \cdot b_3 - 0{,}01\, b_1 - b_2 = 34{,}5 \cdot 10^{-25},$$

---

* O. Fuchs, l. c.

** J. Cabannes und J. Granier, C. R. **182**, 885, 1926.

*** Auch hier haben C. V. Raman und K. S. Krishnan, l. c., eine Momentberechnung versucht, ohne zu einem befriedigenden Ergebnis zu kommen.

**** Vgl. z. B. Handb. d. Phys. XXIV, 521, 1927.

die mit der aus der Lichtzerstreuung gewonnenen Beziehung

$$(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2 = 1110 \cdot 10^{-50}$$

unverträglich ist. Es müßte $\Sigma (b_n - b_n)^2$ mindestens doppelt so groß sein. Berücksichtigt man, daß nach dem oben Gesagten die gemessenen Depolarisationsgrade alle etwas zu hoch sind, so wird diese Diskrepanz noch größer. Wir können also auch dieses spezielle, überhaupt jedes Modell, bei dem μ mit der Achse der größten Polarisierbarkeit einen Winkel von 35° oder mehr bildet, sicher ausschließen.

3. Wir nehmen den anderen Grenzfall an, nämlich daß $\mu = \mu_3$ und $\mu_2 = \mu_1 = 0$ wird. Die Lösungen für die drei Polarisierbarkeiten sind dann $b_1 = 70{,}5 \cdot 10^{-25}$; $b_2 = 52{,}7 \cdot 10^{-25}$ oder $b_3 = 78{,}8 \cdot 10^{-25}$.

4. Wir bestimmen jetzt den Grenzwinkel α zwischen μ und b_3, der unabhängig von einem bestimmten Winkel am C-Atom gerade noch mit dem gemessenen Depolarisationsgrad von 0,016 verträglich ist. Es ergibt sich, daß erst für Winkel kleiner als 17° reelle und zwar zwei Lösungen auftreten, und zwar ergeben sich folgende Werte für $\alpha = 15°$ und $\Delta = 0{,}016$.

I		II	
$b_1 = 69{,}9$		$b_1 = 53{,}4$	
$b_2 = 52{,}6$	$\times 10^{-25}$	$b_2 = 67{,}8$	$\times 10^{-25}$
$b_3 = 79{,}5$		$b_3 = 80{,}8$	

Die Lösung II läßt sich auch hier ausschließen (vgl. A I, SO_2), da notwendig $b_2 < b_1$ sein muß. Für $\alpha = 10°$ findet man Werte, die sich von den obigen nur um etwa 1% unterscheiden. Für $\Delta = 0{,}012$ würde der Grenzwinkel genau 15° betragen.

Es zeigt sich also allein aus den Messungen, ohne irgendwelche Annahme hinsichtlich der Valenzwinklung, daß das elektrische Moment mit der Richtung der größten Achse b_3 des Deformationsellipsoids einen Winkel zwischen 0 und etwa 17° einschließen muß. Damit dürfen wir für unser spezielles Modell, dem wir Propanähnlichkeit und den Valenzwinkel von 110° am C-Atom zuordnen wollen, zumal für das elektrische Moment vor allem die CCl-Gruppe maßgebend ist, einen Winkel α von etwa 10° bis 15° zwischen der optischen Hauptachse b_3 und dem resultierenden Moment als sehr wahrscheinlich annehmen. Als Winkel zwischen der Richtung Cl—C_1 und μ würde sich (Fig. 6) dann $\beta = 20°$ bzw. 25° ergeben. Es soll nun noch gezeigt werden, wie sich allein aus der Größe des elektrischen Moments Winkel ähnlicher Größe qualitativ ableiten lassen. Bei CH_3Cl ist das Gesamtmoment $\mu_1 = 1{,}89 \cdot 10^{-18}$. Das ver-

größerte Moment bei C_2H_5Cl ist auf den polarisierenden* Einfluß des Bindungsmoments $\overset{+}{C}—\overset{-}{Cl}$, das etwa $1{,}5 \cdot 10^{-18}$ beträgt, auf die ein H-Atom ersetzende neue CH_3-Gruppe zurückzuführen; es wird daher in der CH_3-Gruppe ein induziertes Moment μ_2, das genähert senkrecht μ_1 steht, auftreten**. Man findet dann, da das resultierende Moment $\mu = \mu_1 + \mu_2 = 2{,}08 \cdot 10^{-18}$ ist, bei einem Valenzwinkel von 110° für μ_2 etwa $0{,}45 \cdot 10^{-18}$ und für β 15 bis 20°, d. h. einen Winkel fast derselben Größe, wie wir ihn vorhin abgeleitet haben. Da nach den Kerreffektmessungen der Winkel α zwischen μ und der Hauptachse b_3 des Deformationsellipsoids höchstens 15° betragen kann, wird man annehmen dürfen, daß diese Achse nicht genau in die Verbindungslinie ClC_2 fällt, sondern mit ClC_1 einen etwas kleineren Winkel $\alpha + \beta =$ etwa 30° (siehe Fig. 6***) bildet, was schon dadurch nahegelegt wird, daß das Cl-Atom eine etwas größere Oktettrefraktion (siehe oben) als die CH_3-Gruppe besitzt.

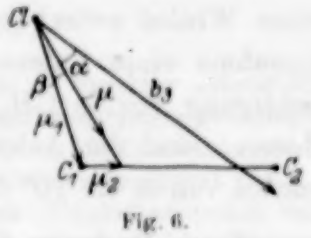


Fig. 6.

Zusammenfassend können wir sagen, daß in unserem Modell mit dem Valenzwinkel von 110° die Lage des elektrischen Moments und der Achsen des Deformationsellipsoids innerhalb eines Bereiches von 5 bis 10° festgelegt ist.

Zusammenfassung.

Es wird eine Versuchsanordnung angegeben, die besonders zur Messung des Kerreffekts an organischen Dämpfen geeignet ist. Die erreichbare Genauigkeit wird eingehend diskutiert.

Auf eine Fehlerquelle bei der Messung von absoluten Verzögerungen mittels des Braceschen Kompensators wird hingewiesen. Für die Kerrkonstanten K_0 ergeben sich bei 18° und 760 mm unter Berücksichtigung der Zustandsgleichung folgende Werte: SO_2 $-9{,}2 \cdot 10^{-15}$, CH_3Cl $35{,}6 \cdot 10^{-15}$, CH_3Br $44{,}5 \cdot 10^{-15}$, $(CH_3)_2O$ $-4{,}9 \cdot 10^{-15}$ und C_2H_5Cl $53{,}3 \cdot 10^{-15}$.

Für CH_3Cl, CH_3Br und $(CH_3)_2O$ werden die optischen Deformationsellipsoide und daraus bei den ersten beiden Dämpfen auch die

* Wäre diese Polarisation nicht vorhanden, so müßten CH_3Cl und C_2H_5Cl dasselbe Moment besitzen, da die Bindungsmomente von C - H und $C—CH_3$ (vgl. A. Eucken und L. Meyer, Phys. ZS. **30**, 397, 1929) dieselben sind.

** H. A. Stuart, Phys. ZS. **31**, erscheint demnächst.

*** In Fig. 6 fällt μ_2 irrtümlicherweise in die Richtung $C_1—C_2$.

richtigen Werte für den Depolarisationsgrad bei der molekularen Lichtzerstreuung angegeben.

Bei Äthylchlorid ergibt sich, daß verschiedene spezielle Modelle, darunter das gestreckte, mit den Messungen unverträglich sind und daß das elektrische Moment mit der Hauptachse des Deformationsellipsoids einen Winkel zwischen 0 und 15° einschließen muß. Damit läßt sich bei Annahme eines Valenzwinkels von 110° am C-Atom und bei Berücksichtigung des in CH_3 induzierten Moments die Lage des elektrischen Moments und der Achsen des Deformationsellipsoids innerhalb eines Bereiches von 5 bis 10° festlegen.

Herrn Professor Gans möchte ich auch an dieser Stelle für sein großes Interesse an der Arbeit und für die weitgehendste Bereitstellung der Institutsmittel herzlich danken.

Der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt danke ich für die leihweise Überlassung eines Hochspannungstransformators und ferner der Firma Schott & Gen., Jena, für ihr großes Entgegenkommen bei der Herstellung brauchbarer Endschliffe.

Königsberg i. Pr., II. Physikalisches Institut, 2. November 1929.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung. Astrophysikalisches Observatorium.)

Über die Struktur der roten Lithiumbanden.

Von **K. Wurm** in Potsdam.

(Eingegangen am 5. November 1929.)

Das im Roten gelegene Bandensystem des Li_2 wird auf seine Struktur untersucht. Es zeigt sich, daß dasselbe den Grundzustand mit dem blaugrünen System gemeinsam hat und mit seinen einfachen P- und R-Zweigen einem $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$-Elektronensprung zuzuordnen ist. Es werden von sechs Banden die Feinstrukturen analysiert und die sich daraus für die verschiedenen Zustände ergebenden Trägheitsmomente und Molekülradien bestimmt. Betrachtungen über die Dissoziationsprodukte ergeben, daß das Molekül vom Grundzustand aus in zwei normale Li-Atome, vom angeregten Zustand aus in ein normales und ein angeregtes 2 P-Atom zerfällt. Alle Banden zeigen deutlich den bekannten Intensitätswechsel.

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift* erschienenen Abhandlung wurde vom Verfasser die Analyse der grünblauen Lithiumbanden mitgeteilt. Es zeigte sich, daß dieses System einem $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Elektronensprung zuzuordnen ist. Die Zweifachheit des $^1\Pi$-Terms hat bekanntlich für diesen Übergang keine Feinstruktur zur Folge und äußert sich einzig in einem „Kombinationsdefekt". Entsprechend besteht jede Einzelbande aus drei einfachen Zweigen.

Neben diesem grünblauen System erscheint in Absorption noch ein zweites System im Roten, welches sich etwa von λ 6000 Å bis über λ 8000 Å hinaus erstreckt. Die Tatsache, die sich aus der Analyse ergibt, daß dieses Bandensystem mit dem grünblauen System den Grundzustand gemeinsam hat und jede Bande aus je einem einfachen P- und R-Zweig besteht, läßt erkennen, daß wir es in diesem Falle mit einem $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$-Elektronensprung zu tun haben. Wir finden dieselben Verhältnisse wie beim Na-Spektrum**.

Die Aufnahmen wurden gleichzeitig mit denen der blaugrünen Banden gewonnen. Wegen der geringeren Plattenempfindlichkeit im roten Spektralbezirk wurde zu etwas größeren Spaltbreiten übergegangen, wodurch die Meßgenauigkeit sich entsprechend verminderte.

Kernschwingungsstruktur. Tabelle 1 gibt das Kantenschema an. Die Kantenserien lassen sich nicht weit verfolgen, da bei stärkerer Absorption die Lagen der Kanten nicht mehr sichtlich ausgeprägt sind

* K. Wurm, ZS. f. Phys. **58**, 562, 1929.

** F. W. Loomis und R. W. Wood, Phys. Rev. **32**, 223, 1928 und R. W. Fredrikson, ebenda **34**, 207, 1929.

und es sich dann meist schwer entscheiden läßt, ob eine Kante vorliegt oder eine zufällige Häufung innerhalb der Serien.

Tabelle 1.

n' \ n''	0	1	2	3
0	14022,0 (2)	*13676,5* (8)	*13335,7* (8)	12999,8 (5)
1	14274,2 (8)	*13928,8* (8)		
2	14522,7 (10)			
3	14769,8 (8)			
4	*15012,5* (8)		*14315,2* (5)	
5	*15252,5* (5)			

Die Anordnung der Banden in Tabelle 1 wird jedoch durch die Gültigkeit der entsprechenden Kombinationsbeziehungen, die sich bei der Feinstrukturanalyse ergeben, sichergestellt. Die in Klammern gesetzten Zahlen hinter den Kantenwellenlängen bedeuten geschätzte Intensitäten. Die (0, 0)-Bande tritt auffallend schwach auf. Die den quergestellten Frequenzen entsprechenden Banden sind in Feinstruktur untersucht. Für diese konnten deshalb die Kantenlagen entsprechend der Meßgenauigkeit auf 0,05 Å festgelegt werden. Aus dem Kantenschema ergibt sich die Kantenformel

$$\nu = 14022{,}0 + (251{,}7\,n' - 1{,}5\,n'^2) - (347{,}9\,n'' - 2{,}4\,.\,n''^2).$$

Ein Vergleich mit der in der vorangehenden Arbeit mitgeteilten Kantenformel des grünblauen Systems

$$\nu = 20398{,}4 + (267{,}5\,n' - 3{,}2\,.\,n'^2) - (347{,}5\,.\,n'' - 2{,}2\,.\,n''^2)$$

zeigt, daß die Aufspaltung des Grundniveaus der Kernschwingung in beiden Systemen identisch ist, sie also denselben Grundzustand besitzen, was auch aus der nachfolgenden Bestimmung der Trägheitsmomente aus der Feinstruktur folgt. Die nicht vollkommene Übereinstimmung der Zahlenwerte wird dadurch bedingt sein, daß statt der Nullagen die Kantenlagen der Berechnung zugrunde gelegt sind.

Rotationsstruktur und Molekülkonstanten. Wie schon oben erwähnt, besteht jede Einzelbande aus je einem P- und R-Zweig. Der P-Zweig ist stets der intensivere. In Tabelle 2 sind die Linienserien der ausgemessenen Banden aufgeführt, desgleichen die Termdifferenzen $\Delta_2 F'$ und $\Delta_2 F''$, die mit Hilfe der Kombinationsbeziehungen $R(j) - P(j)$ und $R(j) - R(j)$ isoliert werden können. Gleicher Verlauf der Termdifferenzen entspricht gleichem Anfangs- bzw. Endzustand, wodurch auch die Anordnung im Kantenschema gesichert wird.

Die erhaltenen Termdifferenzen können dann zur Bestimmung der Konstanten B und D des Rotationsterms

$$F_n(j) = B_n j(j+1) + D_n j^4 \qquad (1)$$

Tabelle 2.

Bande λ 7496,594.

j	R	P	$\Delta F'$ $R(j) - P(j)$	$\Delta F''$ $R(j-1) - P(j+1)$
3	13 335,318	(0,5) 13 328,438	6,860	
4	13 335,058	(4) 13 326,120	8,938	11,722
5	13 334,457	(1) 13 323,596	10,861	14,376
6	13 333,507	($^1/_3$) 13 320,682	12,825	17,028
7	13 332,306	(2) 13 317,429	14,877	19,640
8	13 330,640	(1) 13 313,867	16,773	22,206
9	(4) 12 328,776	(3) 13 310,100	18,676	24,807
10	(1) 13 326,583	(2) 13 305,833	20,750	27,426
11	(4) 13 324,084	(3) 13 301,350	22,734	30,075
12	(1) 13 321,199	(1) 13 296,508	24,691	32,656
13	(4) 13 318,032	(4) 13 291,428	26,604	35,181
14	(2) 13 314,552	(1) 13 286,018	28,534	37,789
15	(4) 13 310,747	(5) 13 280,243	30,504	40,337
16	(3) 13 306,623	(2,5) 13 274,215	32,408	42,922
17	(4) 13 302,179	(5) 13 267,825	34,354	45,473
18	(2) 13 297,430	(3) 13 261,150	36,280	48,050
19	(5) 13 292,376	(6) 13 254,129	38,247	50,582
20	(2) 13 286,970	(2) 13 246,848	40,122	

Bande 6983.

j	R	P	$\Delta F'$ $R(j) - P(j)$	$\Delta F''$ $R(j-1) - P(j+1)$
5	14 313,820	(3) 14 303,564	10,256	
6	**14 312,458**	(1) 14 300,184	12,274	17,045
7	14 310,866	(2) 14 296,775	14,091	19,335
8	14 309,040	($^1/_4$) 14 293,123	15,917	21,834
9	(3) 14 306,759	($^1/_2$) 14 289,032	17,727	24,540
10	($^1/_2$) 14 304,240	($^1/_2$) 14 284,500	19,740	27,270
11	(2) 14 300,075	(2) 14 279,489	21,586	29,971
12	(1) 14 297,670	(1) 14 274,269	23,401	32,444
13	(2) 14 294,030	(3) 14 268,631	25,399	34,965
14	($^1/_2$) 14 289,939	(1) 14 262,705	27,234	37,672
15	(3) 14 285,410	(2) 14 256,358	29,052	40,323
16	(2) 14 280,650	(4) 14 249,616	31,034	42,651
17	(3) 14 275,423	(2) 14 242,759	32,664	45,349
18	(2) 14 269,848	14 235,301	34,547	47,768
19	(5) 14 263,978	14 227,655	36,323	50,236
20	(2) 14 257,770	14 219,612	38,158	52,849
21	(3) 14 251,140	14 211,129	40,011	55,282
22	(9) 14 244,238	14 202,488	41,750	59,241
23	14 236,925	14 191,899	45,026	60,376
24	14 229,291	14 183,862	45,429	
25	14 221,296			

Bande 6659,295.

j	R	P	$\Delta F'$ $R(j) - P(j)$	$\Delta F''$ $R(j-1) - P(j+1)$
4	15 011,762	15 003,301	8,461	
5	15 010,848	15 000,409	10,439	14,651
6	15 009,433	14 997,111	12,322	17,426
7	15 007,635	14 993,422	14,213	20,070
8	15 005,380	14 989,363	16,017	22,694
9	15 002,899	14 984,941	17,958	25,276
10	14 999,874	14 980,104	19,770	27,972
11	14 996,529	14 974,927	21,602	30,592
12	14 992,826	14 969,282	23,544	33,284
13	14 988,642	14 963,245	25,397	35,933
14	14 984,103	14 956,893	27,210	38,523
15	14 979,185	14 950,119	29,066	41,190
16	14 973,948	14 942,913	31,035	43,859
17	14 968,189	14 935,326	32,863	

Bande 6554.

j	R	P	$\Delta F'$ $R(j) - P(j)$	$\Delta F''$ $R(j-1) - P(j+1)$
4	15 251,390	15 243,059	8,331	
5	15 250,325	15 240,227	10,098	14,601
6	15 248,862	15 236,789	12,073	17,301
7	15 247,092	15 233,024	14,068	19,927
8	15 244,818	15 228,935	15,883	22,737
9	15 242,072	15 224,355	17,717	25,474
10	15 239,036	15 219,344	19,692	27,950
11	15 235,508	15 214,122	21,386	30,661
12	15 231,732	15 208,375	23,357	33,268
13	15 227,357	15 202,240	25,117	35,989
14	15 222,618	15 195,743	26,875	38,554
15	15 217,677	15 188,803	28,874	40,895
16	15 212,127	15 181,723	30,404	43,880
17	15 206,235	15 173,797	32,438	46,375
18	15 200,038	15 165,752	34,286	48,931
19	15 193,339	15 157,304	36,035	

Bande λ 7176.

j	R	P	$\Delta F'$ $R(j) - P(j)$	$\Delta F''$ $R(j-1) - P(j+1)$
7	(3) 13 925,040	13 910,380	14,660	
8	(Dif.) 13 923,257	(1) 13 906,642	16,615	22,458
9	(3) 13 921,090	(?) 13 902,582	18,508	25,111
10	(2) 13 918,564	($^1/_2$) 13 898,146	20,418	27,726
11	(4) 13 915,829	(1) 13 893,364	22,465	30,263
12	13 912,687	(4) 13 888,301	24,386	32,948
13	13 909,140	(4) 13 882,881	26,259	35,605
14	(2) 13 905,330	(1) 13 877,082	28,248	38,176
15	(4) 13 901,128	(5) 13 870,964	30,164	40,785
16	(2) 13 896,581	(1) 13 864,545	32,036	43,369
17	(3) 13 891,661	(4) 13 857,759	33,902	45,904

j	R	P	$\Delta F'$ $R(j)-P(j)$	$\Delta F''$ $R(j-1)-P(j+1)$
18	(3) 13 886,480	(2) 13 850,677	35,803	48,490
19	(6) 13 880,918	(4) 13 843,171	37,747	51,068
20	(2) 13 875,042	(3) 13 835,412	39,630	53,624
21	(4) 13 868,822	(5) 13 827,294	41,528	56,166
22	(2) 13 862,309	(2) 13 818,876	43,433	58,758
23	(5) 13 855,408	(5) 13 810,064	45,344	63,653
24	(3) 13 848,158	(3) 13 798,656	49,502	63,846
25	(5) 13 840,574	(7) 13 791,562	49,014	66,313
26	(3) 13 832,713	(2) 13 781,845	50,868	68,806
27	(4) 13 824,459	(5) 13 771,768	52,691	71,324
28	(2) 13 815,919	(3) 13 761,389	54,530	73,755
29	(4) 13 807,010	(5) 13 750,704	56,306	76,247
30	(3) 13 797,825	(3) 13 739,672	58,153	78,687
31	(4) 13 788,275	(5) 13 728,323	59,952	81,144
32	(2) 13 778,398	(2) 13 716,681	61,717	

Bande λ 7309.

j	R	P	$\Delta F'$ $R(j)-P(j)$	$\Delta F''$ $R(j-1)-P(j+1)$
3	13 676,453			
4	13 676,100	13 667,239	8,861	
5	13 675,389	13 664,474	10,915	14,443
6	13 674,340	13 661,657	12,683	17,221
7	13 672,994	13 658,165	14,829	19,875
8	13 671,377	13 654,495	16,882	22,413
9	13 669,338	(3) 13 650,581	18,757	25,158
10	13 666,955	(1) 13 646,219	20,736	27,752
11	13 664,252	(3) 13 641,586	22,666	30,352
12	13 661,240	(1) 13 636,603	24,637	32,715
13	13 657,886	(3) 13 631,537	26,349	35,588
14	13 654,142	(1) 13 625,652	28,490	38,203
15	(4) 13 650,182	(4) 13 619,683	30,499	40,699
16	(2) 13 645,819	(2) 13 613,443	32,376	43,377
17	(5) 13 641,151	(3) 13 606,805	34,346	45,961
18	(2) 13 636,151	(1) 13 599,858	36,293	48,529
19	(4) 13 630,816	(4) 13 592,622	38,194	51,155
20	(2) 13 625,156	(1) 13 584,996	40,160	53,669
21	(6) 13 619,159	(5) 13 577,147	42,012	56,242
22	(3) 13 612,834	(3) 13 568,914	43,920	58,746
23	(4) 13 606,199	(3) 13 560,413	45,786	61,273
24	(1,5) 13 599,251	(2) 13 551,561	47,690	63,784
25	(5) 13 591,969	(4) 13 542,415	49,554	66,333
26	(2) 13 584,317	(4) 13 532,918	51,399	68,836
27	(3) 13 576,424	(4) 13 523,133	53,291	71,244
28	(1) 13 568,185	(3) 13 513,073	55,112	73,786
29	(3,5) 13 559,603	(6) 13 502,638	56,965	
30	(3) 13 550,713			

benutzt werden. Nach dieser Gleichung ist der Ausdruck für $\Delta_2 F_n$ durch

$$\Delta_2 F_n(j) = 4 B_n j (j+1) + 8 D_n (j+\tfrac{1}{2})^3 \qquad (2)$$

gegeben. Bei Benutzung der in Tabelle 2 aufgeführten $\Delta_2 F$-Werte lassen sich so für den entsprechenden Term die Werte von B und D bestimmen.

Tabelle 3.

Erdzustand	Anfangszustand
$B_0'' = 0{,}668$	$B_0' = 0{,}495$
$B_1'' = 0{,}661$	$B_1' = 0{,}491$
$B_2'' = 0{,}652$	$B_4' = 0{,}473$
	$B_5' = 0{,}469$

In Tabelle 3 sind die sich ergebenden B-Werte aufgeführt. Dieselben sind durch Ausgleichung nach Formel (2) gewonnen. Da D (Größenordnung 10^{-5}) gegenüber B relativ ungenau bestimmt wird, sind die D-Werte nicht einzeln aufgeführt. Sie ergeben sich alle zwischen 0,7 und $0{,}9 \cdot 10^{-5}$. Von einer Weiterführung des Ausgleichsverfahrens, wie es für die beiden Banden des grünblauen Systems durchgeführt ist, wurde wegen des damit verbundenen Rechenaufwandes abgesehen, da sich zudem zeigte, daß die Bestimmung der B-Werte durch eine einfache Ausgleichung bis auf einen Bruchteil von 1 % genau zu veranschlagen ist. Außer in zwei Fällen (B_1'-B_5') stehen zur Auswertung jedesmal zwei $\Delta_2 F$, Serien zur Verfügung. Betrachtet man diese als zwei unabhängige Bestimmungen, so ergibt sich als wahrscheinlicher Fehler des Resultats im ungünstigsten Falle 0,001, im Mittel 0,0004.

Mit Hilfe der B-Werte aus Tabelle 3 können auf Grund der Formeln

$$J = \frac{h}{8\pi^2 . e . B} = \frac{27{,}67}{B} \cdot 10^{-40},$$

$$r^2 = \frac{2J}{m}$$

die Trägheitsmomente und Kernabstände für die entsprechenden Zustände bestimmt werden. m bedeutet die Masse des Li-Atoms. Für J_0'', J_0', r_0'' und r_0' ergeben sich die Werte

$$J_0'' = 41{,}4 \cdot 10^{-40}; \quad r_0'' = 2{,}67 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$
$$J_0' = 56{,}3 \cdot 10^{-40}; \quad r_0' = 3{,}12 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

In Tabelle 4 sind die Konstanten, die sich aus der Analyse ergeben haben, nochmals zusammen aufgeführt.

Tabelle 4.

ν_e	ω_0'	$\omega_0' x'$	ω_0''	$\omega_0'' x''$	$J_0' \cdot 10^{40}$	$J_0'' \cdot 10^{40}$	$r_0' \cdot 10^8$	$r_0'' \cdot 10^8$
14 022,0	251,7	1,5	347,9	2,4	56,3	41,4	3,12	2,67

Dissoziationsprodukte. Die Dissoziationsarbeit aus dem Grundzustand bestimmt sich nach der Methode von Birge und Sponer zu 1,7 Volt. Da sich die Bandenserien nicht sehr weit verfolgen lassen, ist dieser Wert wegen der Ungenauigkeit der Extrapolation nicht als sehr genau anzusehen. Die Extrapolation in den beiden angeregten Zuständen zeigt, daß die beiden Konvergenzstellen innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit zusammenfallen. Es ergibt sich für diese Stelle 3,2 Volt über dem Grundniveau. Die Differenz der beiden Konvergenzstellen des Anfangs- und Endzustandes beträgt also 1,5 Volt. Die kleinste Anregungsenergie des Li-Atoms beträgt 1,8 Volt für den Übergang $2P \rightarrow 2S$ λ 6708. Eine bessere Übereinstimmung ist wegen der Unbestimmtheit in der Bestimmung der Konvergenzstellen nicht zu erwarten. Wir können daraus schließen, daß das Dissoziationsprodukt beim Zerfall aus dem Grundzustand zwei normale 2 S-Atome sind, im Falle des Zerfalls aus dem angeregten Zustand ein normales 2 S-Atom und ein angeregtes 2 *P*-Atom.

Alle Banden zeigen den bekannten Intensitätswechsel. Bei vier der aufgeführten Banden sind geschätzte Intensitäten mit angegeben. In zweifelhaften Fällen wurde auf eine Intensitätsangabe verzichtet. Soweit es sich auf Grund der vorliegenden Schätzungen beurteilen läßt, scheint das Intensitätsverhältnis 1 : 2 vorzuliegen.

Für die Auswertung der Meßergebnisse bin ich Fräulein Gertrud Schröder zum Dank verpflichtet.

Über den Einfluß des magnetischen Feldes auf die Linien der NO-β-Banden und über den Dublettcharakter der NO-δ-Banden.

Von **R. Schmid** in Budapest*.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1929.)

In der ersten Hälfte der vorliegenden Arbeit wird mitgeteilt, daß bei der angewandten mäßigen Auflösung die Linien der NO-β-Banden ähnlich denjenigen der γ-Banden, scheinbar in Dubletts, aufspalten. — Im zweiten Teil wird der Dublettcharakter der NO-δ-Banden festgestellt, auf Grund der Dublettaufspaltung das Anfangsniveau der NO-δ-Banden als ein ^2S-Niveau gedeutet und das Termsystem des NO-Moleküls mit demjenigen des Al-Atoms verglichen.

1. Über den Einfluß des magnetischen Feldes auf die Linien der NO-β-Banden. Nachdem vor einiger Zeit ein Einfluß des magnetischen Feldes auf die Linien der NO-γ-Banden, die einem $^2S \rightarrow {}^2P_i$-Elektronenübergang entsprechen, festgestellt wurde**, schien es von Interesse, nachzusehen, ob sich bei den β-Banden, bei deren Zustandekommen nur ^2P_i-Elektronenterme interessiert sind, ein ähnlicher Einfluß feststellen läßt.

Zu diesem Zwecke wurde das Stickstoffnachleuchten im magnetischen Felde erzeugt. Die hierzu verwendete Entladungsröhre ist in Fig. 1 abgebildet. Die kondensierte Entladung wurde zwischen den Wolframelektroden e_2 und e_1 im Teile E der Röhre erzeugt. Der zu aktivierende Stickstoff wurde aus einer Stickstoffbombe bei G_1 — nach Passieren eines Regulierventils — eingesaugt. Der an einem bei G_1 angebrachten Quecksilbermanometer abgelesene Druck betrug 2 bis 3 cm. Das Stickstoffnachleuchten erfüllte das ganze Rohr L—N bis zu der bei G_2 angeschlossenen Rotations-Ölluftpumpe. Der Teil L des Rohres wurde auf 3 mm zusammengedrückt, so daß er zwischen den um 4 mm voneinander entfernten Polen M_1 und M_2 eines Boasschen Elektromagnets untergebracht werden konnte. Dieser Teil war mit dem Quarzfenster K abgeschlossen. Der Teil W des Rohres wurde durch Wasserzirkulation gekühlt, um eine Erwärmung der Piceinkittung des Quarzfensters zu verhüten. Das durch K austretende Licht fiel auf den Spalt eines Hilgerschen E 1-Quarzspektrographen. Die Stärke des magnetischen Feldes bei 20 Amp. betrug

* Vorgelegt in der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 14. Oktober 1929.

** B. Pogány und R. Schmid, ZS. f. Phys. **49**, 162, 1928.

28000 Gauß Sie wurde mit einer kleinen Hartmann und Braunschen Wismutspirale gemessen. Die Exposition dauerte 10 bis 12 Stunden, so daß die auf dieselbe Platte nebeneinander angeordneten Aufnahmen mit und ohne Magnetfeld immer an zwei Tagen hintereinander gemacht wurden.

Die lichtstärksten β-Banden, die von H. A. Barton, F. A. Jenkins und R. S. Mulliken* ausgemessen und eingeordnet wurden, liegen in einem Spektralgebiet, wo der E 1-Spektrograph nur ein geringeres Auflösungsvermögen besitzt. Ich wandte mich den im ferneren Ultraviolett liegenden β-Banden zu, deren Linien von Frl. Th. König** im hiesigen Institut ausgemessen und auf Grund der von Barton, Jenkins und Mulliken festgestellten Struktur leicht eingeordnet wurden.

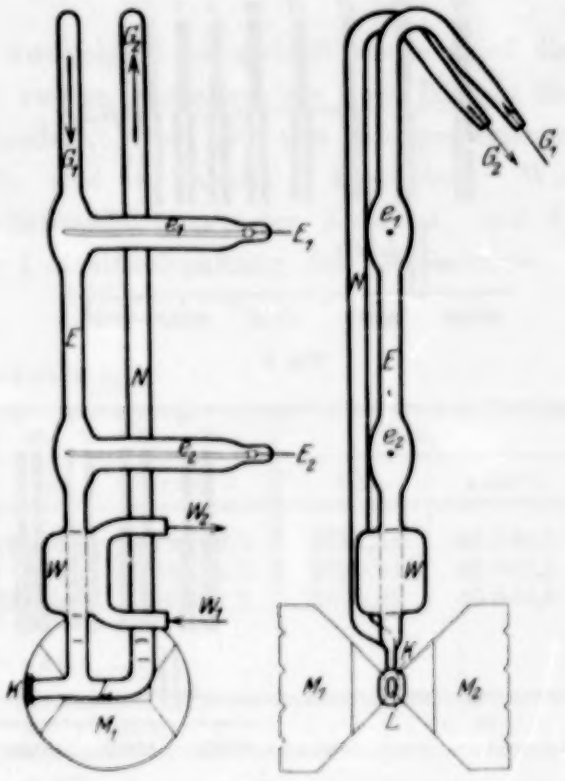


Fig. 1.

Untersucht wurden die Banden (2, 4), (3, 4) und (3, 3), die im Gebiete von 2500 bis 2300 Å liegen, wo das Auflösungsvermögen des E 1-Quarzspektrographen etwa 2 Å/mm beträgt. Zur Untersuchung herangezogen wurden in erster Reihe die Linien P_1 und R_1, die sich zwischen den beiden Köpfen befinden, wo verschiedene Linien am wenigsten zusammenfallen.

Die Messungsergebnisse werden durch die schematischen Fig. 2, 3 und 4 dargestellt. Alle Linien spalten sich im Magnetfeld in Dubletts auf, die Aufspaltung wächst mit abnehmender Rotationsquantenzahl und nähert sich dem Werte $2\,\Delta\nu_n = 2{,}64\,\mathrm{cm}^{-1}$, der Aufspaltung der äußeren Komponenten eines normalen Tripletts.

In der Bande (2, 4) sieht man die magnetischen Dubletts der zusammenfallenden $P_0(j)$- und $R_1(j+4)$-Linien (Fig. 2). In der Bande (3, 4)

* H. A. Barton, F. A. Jenkins und R. S. Mulliken, Phys. Rev. **30**, 180, 1927.

** Theodora König, Dissertation Budapest 1929.

sind diese Linien noch so weit benachbart, daß die einander zugekehrten magnetischen Dublettkomponenten zu einer breiteren Linie zusammenfließen. In der Bande (3, 3) schließlich sind die Linien $P_1(7)$ und $R_1(11)$ bis $P_1(10)$ und $R_1(14)$ auch ohne Magnetfeld so weit entfernt, daß die vier magnetischen Komponenten deutlich getrennt zu sehen sind. — Die P_2-Linien fallen jeweils mit einer R_2-Linie zusammen und zeigen Dubletts

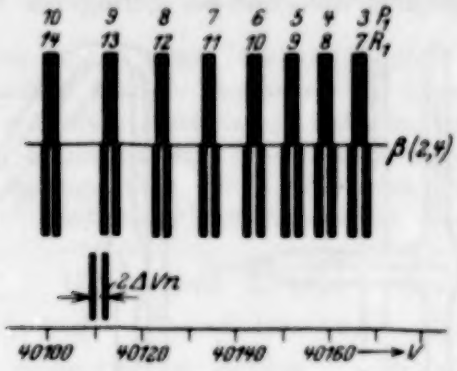


Fig. 2.

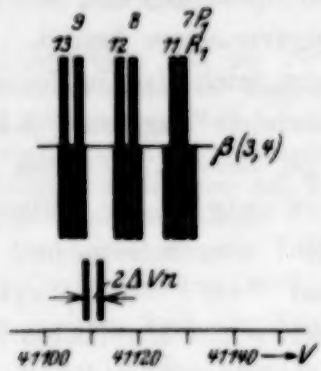


Fig. 3.

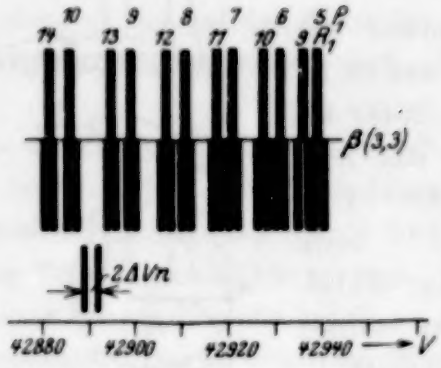


Fig. 4.

nach der Art der Fig. 2. — Eine Polarisation der magnetischen Dublettkomponenten konnte nicht festgestellt werden. Die normale Aufspaltung $2\Delta\nu$ ist in jeder Figur eingezeichnet.

Die Messungen ergeben zusammenfassend: Bei dem zur Verfügung stehenden geringen Auflösungsvermögen zeigen die β-Banden dieselbe Art der magnetischen Beeinflussung wie die γ-Banden.

II. Über den Dublettcharakter der NO-δ-Banden. Die δ-Banden wurden im Stickstoffnachleuchten mit einem Auflösungsvermögen von 17 Å/mm von H. P. Knauss* beobachtet. Die Banden sind nach Violett abschattiert. Die Bande (0, 0) befindet sich bei 1913 Å, und aus der Lage der anderen Bandenköpfe zieht Knauss auf Grund seiner

* H. P. Knauss, Phys. Rev. **32**, 417, 1928.

Tabelle 1 den Schluß, daß das Endniveau seiner δ-Banden mit dem Endniveau der β- und γ-Banden übereinstimmt.

Meine Aufnahmen des Stickstoffnachleuchtens ließen diese δ-Banden ebenfalls erkennen, und zwar die Banden (0, 5), (0, 4), (0, 3) im Gebiet von 2300 bis 2100 Å. Die Aufnahmen wurden auf Schumannplatten gemacht. Das Auflösungsvermögen des E 1-Spektrographen ist in diesem Gebiet etwa 9- bis 10 mal größer als dasjenige des von Knauss benutzten Instruments.

Aus den Aufnahmen konnte zweifelsfrei festgestellt werden, daß die δ-Banden doppelköpfig sind. Der zweite, kürzerwellige Kopf fällt in die Nähe von gewissen β- und γ-Bandenköpfen. Die von mir gemessenen Wellenlängen der δ-Bandenköpfe sind in Tabelle 1 angegeben. Wie Tabelle 2 zeigt, beträgt die Wellenzahldifferenz der Köpfe δ_1 und δ_2 120 bis 124 cm^{-1}, was mit der Dublettaufspaltung des ^2P_i-Endniveaus der γ-Banden übereinstimmt †.

Tabelle 1.

	Knauss δ		δ_1		δ_2	
	λ Å	ν cm^{-1}	λ Å	ν cm^{-1}	λ Å	ν cm^{-1}
(0, 5)	2320	43 103	2317.96	43 129,9	2311,44	43 249,7
(0, 4)	2229	44 863	2227,05	44 888,5	2220,91	45 012,5
(0, 3)	2142	46 685	2141,47	46 682,1	2135,85	46 804,9

Tabelle 2.

	(0, 5)		(0, 4)		(0, 3)
δ_1	43 129,9	1768,6	44 888,5	1793,6	46 682,1
	119,8		124,0		122,8
δ_2	43 249,7	1762,8	45 012,5	1792,4	46 804,9

Das Anfangsniveau der δ-Banden scheint also — ähnlich demjenigen der γ-Banden — auch ein einfaches ^2S-Niveau zu sein. Dieses Anfangs-^2S-Niveau der δ-Banden ist höher als das entsprechende ^2S-Niveau der γ-Banden.

Stellt man die ^2P_i- und ^2S-Elektronenterme des NO-Moleküls durch eine Rydbergformel dar, etwa

$$^2P_i = \frac{R}{n_P^{*2}}$$

† Siehe z. B. M. Guillery, ZS. f. Phys. **42**, 121, 1927, oder R. Schmid, ebenda **49**, 489, 1928.

und $$^2S = \frac{R}{n_S^{*2}},$$

so hat man für die längerwelligen γ_1- und δ_1-Bandensysteme

$$\left.\begin{aligned} \gamma_1 \ldots\ldots\ \nu_e &= 44\,078{,}2 = \frac{R}{n_P^{*2}} - \frac{R}{n_S^{*2}}, \\ \delta_1 \ldots\ldots\ \nu_e &= 52\,225{,}8 = \frac{R}{n_P^{*2}} - \frac{R}{(n_S^* + 1)^2}, \end{aligned}\right\} \quad \text{(a)}$$

woraus man die effektiven Quantenzahlen dieser Elektronenterme berechnen kann.

Die Wellenzahl 44 078,2 cm^{-1} wurde abgeleitet aus der Lage der langwelligen Nullinien von 17 γ_1-Banden †. Die Wellenzahl 52 225,8 cm^{-1} wurde aus den von mir gemessenen längerwelligen δ_1-Köpfen (s. Tabelle 1) in der Weise gefunden, daß zu den in der vierten Spalte befindlichen Wellenzahlen der δ_1-Köpfe die aus der Farkasschen Nullinienformel sich ergebenden Differenzen, d. h. n'' (1888 — 13,7 n'') für $n'' = 5$, 4 und 3, hinzuaddiert wurden. Für den Kopf der δ_1 (0, 0)-Bande erhält man so:

52 228,8 cm^{-1}	$n'' = 3$
52 221,3	$n'' = 4$
52 227,5	$n'' = 5$
Mittelwert: 52 225,8 cm^{-1}	

Durch Auflösung der Gleichungen (a) erhält man

$$n_P^* = 1{,}341,$$
$$n_S^* = 2{,}55.$$

Aus der den längerwelligen β_2-Banden entsprechenden †† Formel

$$\beta_2 \ldots\ldots\ \nu_e = 45\,394{,}6 = \frac{R}{n_P^{*2}} - \frac{R}{(n_P^* + 1)^2}$$

läßt sich n_P^* ebenfalls berechnen. Man erhält

$$n_P^* = 1{,}285.$$

Nimmt man für die effektive Quantenzahl n_P^* im Mittel 1,313, so ergibt sich der Grundterm der längerwelligen Bandensysteme β_2, γ_1, δ_1 in Wellenzahlen zu etwa

$$^2P_{3/2} \ldots\ldots\ \nu = \frac{R}{n_P^{*2}} = 63\,620\ cm^{-1}$$

† Vergleiche den demnächst erscheinenden Auszug aus der Dissertation von D. Farkas.

†† Die Zahl 45 394 ist aus Jenkins, Barton, Mulliken, l. c. Formel (8), entnommen.

oder, in Volt ausgedrückt:

$$V = 7{,}8 \text{ Volt}.$$

Mit Hilfe der spektroskopischen Daten ergeben sich dann die übrigen Terme wie folgt:

Grundterm der kürzerwelligen Bandensysteme β_1, γ_2, δ_2:

$^2P_{1/2}$ . . . $\nu = 63\,740\ \text{cm}^{-1}$,

Anfangsterm der β_2- bzw. β_1-Bandensysteme:

$^2P_{3/2}$ . . . $\nu = 18\,225\ \text{cm}^{-1}$

bzw.

$^2P_{1/2}$ . . . $\nu = 18\,254\ \text{cm}^{-1}$,

Anfangsterm der γ_1- bzw. γ_2-Bandensysteme:

$^2S_{1/2}$ . . . $\nu = 19\,541\ \text{cm}^{-1}$,

Anfangsterm der δ_1- bzw. δ_2-Bandensysteme:

$^2S_{1/2}$ . . . $\nu = 11\,394\ \text{cm}^{-1}$.

Das von Mulliken* entworfene Niveauschema des NO-Moleküls kann also durch das Termschema der Fig. 5 ergänzt werden.

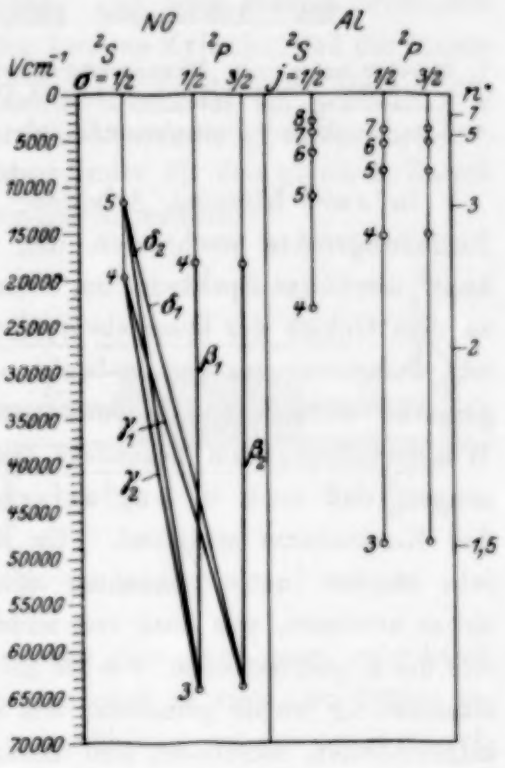


Fig. 5.

Das Termsystem des Aluminiums ist zum Vergleich aus W. Grotrians „Graphische Darstellung der Spektren“ entnommen worden. Als Ordinate sind links die Wellenzahlen, rechts die effektiven Quantenzahlen

$$n^* = \sqrt{\frac{R}{\nu}}$$

angegeben. Die neben den Termwerten hingeschriebenen ganzen Zahlen stellen die wahren Hauptquantenzahlen dar.

Die Untersuchung wurde im Institut für Experimentalphysik der Technischen Hochschule Budapest (unter Leitung von Herrn Prof. Dr. B. Pogány) mit Unterstützung des Ungarischen Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft ausgeführt, wofür ich zu größtem Danke verpflichtet bin.

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 481, 1926, Fig. 1.

Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum als Lichtquelle für Absorptionsversuche im Ultraviolett. II*.

Von **Z. Bay** und **W. Steiner** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1929.)

1. Beschreibung von Neukonstruktionen einer Wasserstofflampe aus Supraxglas.
2. Ausmessung der Intensitätsverteilung und ihre Abhängigkeit von Druck und Stromstärke im ultravioletten, sichtbaren und ultraroten Spektralbezirk.

In zwei früheren Arbeiten* haben wir Typen hochzubelastender Entladungsrohre beschrieben, die, mit Wasserstoff gefüllt, ein kräftiges kontinuierliches Spektrum im Ultravioletten liefern, das von 3300 Å bis zu dem Gebiet der Quarzabsorption reicht und frei von jeder Struktur ist. Dabei war von der Beobachtung von Gehrcke und Lau** Gebrauch gemacht worden, daß in innen versilberten Röhren das kontinuierliche Wasserstoffspektrum besonders stark auftritt. Wir konnten uns überzeugen, daß auch in unglasierten Porzellanröhren eine Bevorzugung des Kontinuums stattfand. Da die beschriebenen Konstruktionen bei sehr starker Inanspruchnahme sich im Dauerbetrieb nicht als betriebssicher erwiesen, was auch von anderer Seite*** beobachtet wurde, haben wir die Konstruktionen, wie im folgenden beschrieben, weiter verbessert. Gleichzeitig wurde gemessen, wie sich die Strahlung der Lampe auf den ultravioletten, sichtbaren und ultraroten Spektralbezirk verteilt.

1. Ein wesentlicher Fortschritt in der Betriebssicherheit wurde dadurch erreicht, daß die Lampen aus Supraxglas hergestellt wurden und nicht mehr wie früher aus gewöhnlichem Thüringer Glas. Da das erstere thermisch ungleich widerstandsfähiger ist, lassen sich bereits die üblichen einfachen Formen von Entladungsrohren mit relativ hoher Stromstärke betreiben.

Ein Entladungsrohr von der nachstehend gezeichneten Form (vgl. Fig. 1) läßt sich bei einer Spannung von etwa 2000 Volt an den Elektroden bis 200 mA im Dauerbetrieb und vorübergehend bis 300 mA belasten (Wechselstrom von 220 Volt auf 5000 Volt transformiert). Der Fülldruck mit H_2 beträgt ungefähr 3 bis 4 mm Hg. Das Rohr besteht aus dem innen versilberten Leuchtrohr L von 8 mm Durchmesser und 25 bis 30 cm Länge, den beiden Elektrodengefäßen E von 30 mm Durchmesser

* Z. Bay und W. Steiner, ZS. f. Phys. **45**, 337, 1927 (I); ZS. f. Elektrochem. **34**, 657, 1928.

** E. Gehrcke und E. Lau, Ann. d. Phys. **76**, 673, 1925.

*** W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **52**, 27, 1929.

und etwa 200 mm Länge, die die eng an die Wand anliegenden Al-Elektroden tragen, und dem Quarzfenster F, durch das das Licht „end-on“ entnommen wird. Von Vorteil hat es sich erwiesen, um die Metallelektroden noch einen Glaszylinder Z zu legen, der oben auf den Elektroden aufliegt und unten etwa 1,5 cm länger ist als die Elektroden. Das beim Betrieb zerstäubte Elektrodenmetall trifft dann nur auf den inneren Zylinder und die Innenwand der Elektrodengefäße bleibt ganz frei von zerstäubtem Metall, das leicht einen elektrischen Durchschlag des Rohres und damit seine Zerstörung herbeiführt. Ein solcher Schutzzylinder für den gleichen Zweck ist inzwischen auch von Sommer* angegeben worden.

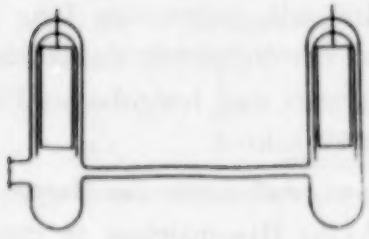


Fig. 1.

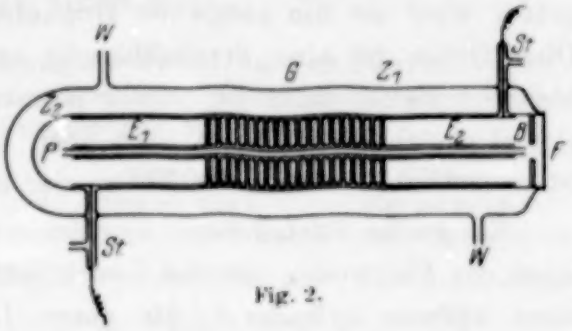


Fig. 2.

Für besonders hohe Belastungen wurde eine ganz neue, sehr handliche Konstruktion ausgearbeitet. Sie vereinigt in sich zwei früher getrennt benutzte Prinzipien, das der Wasserkühlung und das der Hittorfschen Umwegröhre.

Der Glaskörper G (vgl. Fig. 2) besteht aus zwei koaxialen Zylindern Z_1 und Z_2 von 50 bzw. 30 mm Durchmesser und 40 bzw. 35 cm Länge, die an dem einen Ende geschlossen und an dem anderen Ende nach Art eines Dewargefäßes miteinander verschmolzen sind. Durch diese beiden Zylinder sind zwei Stromdurchführungen St zu dem Inneren von Z_2 durchgeführt zu den beiden Al-Elektroden E_1 und E_2. Sie dienen gleichzeitig als Gaszuführungen. Die Elektroden liegen ziemlich dicht an die Glaswand an und tragen ein Porzellanrohr P von 8 mm lichter Weite und 30 cm Länge. Der Raum zwischen den beiden Elektroden ist ausgefüllt durch 5 mm breite, massive Al-Ringe, die das Porzellanrohr koaxial umschließen und ebenso dicht an die Wand von Z_2 anschließen wie die Elektroden; diese Ringe sind voneinander durch 0,1 mm dicke Glimmerscheiben getrennt. Das Innenrohr ist vorn durch ein aufgekittetes Quarzfenster F verschlossen. Zwischen E_1 und F befindet sich noch eine Blende B von

* A. L. Sommer, ZS. f. Phys. **51**, 451, 1928.

gleichem Durchmesser, wie ihn das Porzellanrohr hat. Sie dient dazu, das bei hoher Belastung zerstäubende Elektrodenmetall vom Abnahmefenster fernzuhalten. An den äußeren Mantel Z_1 sind noch zwei Zuführungen W für Zu- und Abführung des Kühlwassers angeschmolzen*.

Die durch die Glimmerplättchen getrennten Al-Ringe zwischen den Elektroden wirken wie ein sehr guter Isolator. Der Abstand zwischen zwei Metallringen ist nämlich so klein, daß sich zwischen ihnen eine Gasentladung nicht ausbilden kann. Sie ist vielmehr gezwungen, den längeren Weg durch das Porzellanrohr zu wählen. Ein Durchschlag zwischen zwei Metallringen kann nur dann erfolgen, wenn ihr Abstand größer wird als die Länge des Dunkelraumes in dem betreffenden Gas. Diese Größe ist aber druckabhängig und wird mit steigendem Druck kleiner. Es ist daher bei dieser Konstruktion der Fülldruck durch die einmal gewählten Abstände nach oben hin begrenzt und festgelegt. Es ist wesentlich, hierauf beim Füllen des Rohres zu achten.

Ein großer Vorteil dieser Konstruktion ist es, daß durch das Herumlegen der Elektroden um das Leuchtrohr und ihr Hineinziehen in den einen äußeren Zylinder Z_1 die ganze Lampe außerordentlich handlich, leicht transportabel und bequem justierbar wird.

Bei kräftiger Kühlung verträgt sie ohne weiteres eine Dauerbelastung von 500 mA. Für feinere Untersuchungen ist es ratsam, sie in strömendem Wasserstoffgas zu betreiben, was eine etwas umständlichere Apparatur erfordert, doch läßt sich dann die Belastung sogar bis 700 mA steigern. Im allgemeinen dürfte es jedoch genügen, sie, mit Wasserstoff gefüllt, abgeschmolzen zu benutzen. Es entsteht dabei nur die Schwierigkeit, daß das Rohr sich ziemlich schnell evakuiert, da das bei hoher Belastung stark zerstäubte Elektrodenmetall den Wasserstoff absorbiert. Dieser Übelstand läßt sich wie bei den Röntgenröhren durch Anschmelzen eines Pd-Rohres vermeiden, durch das man Wasserstoff nachfüllen kann, wenn der Druck im Entladungsrohr merklich nachläßt. Die Reinheit des Spektrums ist aber auch bei der abgeschmolzenen Lampe gut. Wir haben stets beobachtet, daß bei der Füllung gut gereinigte Lampen in ihrer Sauberkeit eher zu- als abnehmen, insofern etwa vorhandene CO- oder OH-Banden allmählich verschwinden. Nur die Hg-Linie 2537 Å ist schwer zu beseitigen. Sie dürfte in den meisten Fällen kaum stören, vielmehr eher als Eichlinie von Nutzen sein.

---

* Die Rohre werden von der Firma Hanff & Buest, Berlin N 4, Chausseestraße 117 in den Handel gebracht.

2. Zur Messung der Intensitätsverteilung der Lampenstrahlung wurde das Licht der Lampe durch Schottsche Farbglasfilter in verschiedene Bezirke zerlegt und die jeweils durchgelassene Strahlung mit einer Mollschen Flächenthermosäule und Spiegelgalvanometer gemessen. Um die Wärmestrahlung abzuhalten, befand sich zwischen Lampe und Thermosäule eine 10 cm lange, mit Wasser gefüllte Quarzzelle, die Strahlung oberhalb 1 μ nicht mehr durchließ. Die Meßfehler übersteigen nicht 10 %. Die Meßergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die Zahlen bedeuten Galvanometerausschläge (die Meßreihen für verschiedene Fülldrucke sind untereinander nicht vergleichbar).

Für das kleine Lampenmodell erhält man:

Tabelle 1. Intensitätsverteilung im Spektrum der Supraxröhre.

Stromstärke in mA	Intensität (Galvanometerausschlag)		
	Ultraviolett 1900 bis 3660 Å	Sichtbar 3660 bis 6440 Å	Ultrarot 6440 bis 10 000 Å
	1. Fülldruck p = 0,5 mm.		
100	4,7	1,1	1,8
200	9,8	2,5	5,0
300	17,5	3,9	10,6
	2. Fülldruck p = 2 mm.		
100	7,8	1,4	2,8
200	16,8	2,6	8,0
300	22,7	3,7	16,7
	3. Fülldruck p = 3,5 mm.		
100	6,7	1,0	2,1
200	13,9	2,1	7,5
300	20,1	3,4	17,5

Aus der Tabelle 1 folgt, daß das ultraviolette Spektralbereich ungefähr linear mit der Stromstärke ansteigt. Das Verhältnis $\frac{\text{Ultraviolett}}{\text{Sichtbar}}$ ist vom Druck abhängig und nimmt mit steigendem Druck zu. Es ist für die drei oben angegebenen Drucke im Mittel:

Tabelle 2. Verhältnis $\frac{\text{Ultraviolett}}{\text{Sichtbar}}$ bei verschiedenen Drucken.

p (in mm Hg)	$\frac{\text{Ultraviolett}}{\text{Sichtbar}}$
0,5	4,2
2,0	6,0
3,5	6,4

Ganz ebenso liegen die Verhältnisse bei der großen wassergekühlten Supraxröhre, wofür als Beispiel die folgende Messung gegeben sei:

Tabelle 3. Intensitätsverteilung im Spektrum der wassergekühlten Supraxröhre.

Stromstärke in mA	Intensität (Galvanometerausschlag)		
	Ultraviolett 1900 bis 3660 Å	Sichtbar 3660 bis 6440 Å	Ultrarot 6440 bis 10 000 Å
	Fülldruck 2 mm.		
100	3,2	0,6	0,6
200	6,5	1,1	1,8
300	11,5	2,1	2,8
400	13,8	2,2	3,6
500	16,8	3,3	5,5

Das Verhältnis $\frac{\text{Ultraviolett}}{\text{Sichtbar}}$ beträgt hier im Mittel 5,6. Sehr deutlich ist die Wirksamkeit der Wasserkühlung zu sehen, da hier die von der Wärmestrahlung herrührende ultrarote Strahlung im Verhältnis zur ultravioletten erheblich kleiner ist.

Die von der Wasserstofflampe zwischen 3660 und etwa 1900 Å gelieferte kontinuierliche Strahlung ist also ungefähr 6mal so stark wie ihre sichtbare Strahlung zwischen 6440 und 3660 Å. Dieses Verhältnis ist sehr günstig im Vergleich mit der Quecksilberlampe, wo es ungefähr 0,6 beträgt*. Die gesamte ultraviolette Strahlung, die sich am Austrittsfenster entnehmen läßt, ist aber klein. Sie beträgt nicht mehr als ungefähr 1500 erg/sec (bei 500 mA) Belastung, wie aus Eichungen der Thermosäule mit der Hefnerkerze folgt.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

* F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, S. 293. Leipzig 1927.

Über den Übergang von unpolarer zu polarer Bindung.

Von **R. Samuel** und **L. Lorenz** in Breslau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1929.)

Es wird gezeigt, inwieweit der Übergang von der unpolaren zur polaren Bindung in gesetzmäßiger Weise von 2 Faktoren abhängt, nämlich einmal von der Ionisierungsspannung des positiven Partners eines Moleküls, andererseits von der Elektronenaffinität, die noch von Zusatzkräften (z. B. Solvatationswärme, Wechselwirkung der Ionen und Dipole) unterstützt wird. Die Grenze für den Umschlag der Bindungsart ändert sich mit den äußeren Bedingungen. Es werden die verschiedenen Aggregatzustände, die Lösungen, die sogenannten Pseudoelektrolyte, das Verhältnis von Säuren und Basen und die verschiedenen Säuren gleicher Zentralatome betrachtet.

1. Einleitung. In der letzten Zeit hat sich immer einhelliger die Ansicht herausgebildet*, daß ein kontinuierlicher Übergang zwischen polaren und unpolaren Molekülen besteht. Polar und unpolar sind dabei als Grenzbegriffe anzusehen; man wird im CsF die angenäherte Verwirklichung des polaren, im H_2 die des unpolaren erblicken dürfen, während die meisten bekannten chemischen Verbindungen zwischen diesen Extremfällen liegen. Die Gesetzmäßigkeit des Überganges ist jedoch noch wenig erforscht. Zu dieser Frage möchten wir im folgenden einen Beitrag liefern und stützen uns dabei vornehmlich einmal auf die Untersuchungen über die photochemische Zerlegung einfacher Moleküle, wie sie in jüngster Zeit von Bonhoeffer** und vor allem von Franck*** und ihren Mitarbeitern durchgeführt wurden, und ferner auf gewisse Überlegungen, die der eine von uns**** vor einiger Zeit in anderem Zusammenhang veröffentlicht hat.

In dieser letzten Arbeit wurde bereits ein Zusammenhang zwischen der Bindungsart der Atome des betreffenden Moleküls und der Ionisierungsspannung gesucht. Dabei wurde eine Modellvorstellung zugrunde gelegt, die der Problemstellung entsprechend nach Möglichkeit vereinfacht war. So wie bereits früher wurde angenommen, daß jede Bindung, die in einem einer Hauptvalenzformel gehorchenden Molekül auftritt, lediglich durch ein einzelnes Elektron des positiven Teils verursacht wird, nicht durch ein Elektronenpaar, wie in der Theorie von

---

* Vgl. etwa den Bericht der XXIII. Hauptversammlung der Deutsch. Bunsen-Ges. ZS. f. Elektrochem. 1928, Sonderheft: „Die Arten der chem. Bindung".

** K. F. Bonhoeffer und W. Steiner, ZS. f. phys. Chem. **122**, 287, 1922.

*** J. Franck und H. Kuhn, ZS. f. Phys. **43**, 164, 1927 und die dort angegebene Literatur.

**** R. Samuel, ZS. f. Phys. **49**, 95, 1928.

Lewis*. Dieses Bindungselektron wird von dem negativen Partner „beansprucht“**, der hierdurch die Auffüllung seiner Elektronenkonfiguration zur Edelgasschale erreicht. Die Beanspruchung kann nun entweder so weit gehen, daß das Elektron sich danach lediglich im Atomverband des negativen Partners befindet. Dann ist es aus dem des positiven Partners ganz abgelöst, es bleibt allein eine deformierende Wirkung der Partner übrig. In diesem Fall werden die so gebildeten Ionen im wesentlichen durch elektrostatische Kräfte aneinander gebunden, die Bindung ist polar. Geht die Beanspruchung jedoch nicht so weit, d. h. befindet sich das Elektron unter der Einwirkung beider Partner im alten Sinne auf einer Bahn, die beiden gemeinsam ist, so ist das Molekül nicht aus Ionen aufgebaut, die Bindung unpolar. Aus dieser Überlegung ergibt sich, daß der Übergang von der polaren zu der unpolaren Bindungsart in gesetzmäßiger Weise mit den Kräften in Verbindung gebracht werden muß, die die Beanspruchung des Elektrons bewirken (in erster Linie die Elektronenaffinität), und denen, die sie zu verhindern bestrebt sind (Ionisierungsspannung).

Die Verhältnisse werden jedoch dadurch etwas kompliziert, daß die Elektronenaffinität zwar den wesentlichen Teil zu den beanspruchenden Kräften beiträgt, aber doch nicht allein für diese maßgebend ist. Das zeigen gewisse Ergebnisse der Untersuchungen von Franck und Bonhoeffer. Aus ihnen ergibt sich, daß viele auch von der Chemie als ionogen angesehene Verbindungen, wie etwa die Alkalihalogenide, als Gase im Grundzustand polare, aus Ionen aufgebaute Moleküle bilden. Andere dagegen, wie die Halogenide des Silbers und des Wasserstoffs, die der Chemiker gleichfalls als ionogene Moleküle kennt, bilden im Gaszustand Moleküle, die aus Atomen aufgebaut, also nicht polar gebunden sind. Franck hat für diese Stoffe mit Rücksicht darauf, daß sie ein festes Dipolmoment besitzen, die Benennung „polare Atommoleküle“ vorgeschlagen. Diese Ergebnisse wurden, wie gesagt, so gedeutet***, daß die Elektronenaffinität zwar den wesentlichen Teil zu den beanspruchenden Kräften beiträgt, aber doch nicht allein wirksam ist. Im festen Zustand, in der Schmelze und in der Lösung treten gewisse Zusatzkräfte hinzu, über die noch zu sprechen sein wird. Es kann also der Fall eintreten, daß im Gaszustand, wo die Elektronenaffinität für das isolierte Molekül fast allein maßgebend ist, lediglich eine Beanspruchung und noch keine

* Vgl. G. N. Lewis, Die Valenz usw., Braunschweig 1927.
** H. G. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926.
*** R. Samuel, l. c.

Ablösung des Elektrons erfolgt, daß dagegen, falls diese unpolare Bindung schon sehr nahe an der Grenze der polaren steht, das Hinzutreten der Zusatzkräfte das völlige Ablösen des Elektrons, also den Übergang von der unpolaren zu der polaren Bindung bewirkt. Dieser Gedankengang stand in guter Übereinstimmung mit manchen Tatsachen. Er soll hier dadurch geprüft werden, daß wir in systematischerer Weise als früher eine Reihe von chemischen und physikalischen Eigenschaften betrachten und feststellen, ob sich Beziehungen zwischen den genannten Kräften und der Grenze finden lassen, die durch die Eigenschaftssprünge markiert ist. Damit betrachten wir diese als Merkmal für den Übergang zwischen polarer und unpolarer Bindung. Das scheint, wie sich auch unten aus der Besprechung der einzelnen Phänomene ergeben wird, in sehr hohem Maße berechtigt zu sein, wenn auch eine absolute Sicherheit dafür nicht vorhanden ist.

2. Zur Terminologie. Zum Verständnis dürfte es dienlich sein, wenn wir hier kurz die Terminologie, die in dieser Arbeit benutzt werden soll, festlegen. Wenn wir die im Grundzustand aus Atomen aufgebauten Moleküle als unpolare, die aus Ionen aufgebauten als polare bezeichnen, so weichen wir von den Bezeichnungen ab, die Debye* und seine Mitarbeiter benutzen. Diese verstehen unter polar bereits solche Moleküle, die ein Dipolmoment besitzen. Wir möchten trotzdem an der in der Chemie gebräuchlichen Bezeichnungsweise festhalten, und zwar vornehmlich deshalb, weil wir dann später mit dem Ausdruck polar gleichzeitig die Verbindungen beschreiben können, die die Chemie als ionogen bezeichnet, während wir für polar im Sinne von Debye die Ausdrücke polarisiert oder polarisierbar benutzen. Man muß sich jedoch noch vergegenwärtigen, daß die Ausdrücke polar und unpolar nicht charakteristisch für ein Molekül sind. So war z. B. AgJ unpolar im Gaszustand, aber polar in der Schmelze und in der Lösung, HCl unpolar im Gaszustand und in der Schmelze (flüssiger, wasserfreier Chlorwasserstoff), aber polar in der Lösung. Wir sprechen daher nicht von polaren und unpolaren Molekülen, sondern von polaren und unpolaren Bindungen. Zwar werden viele Moleküle stets entweder nur die polare oder nur die unpolare Bindung zeigen, aber viele andere treten bald mit polarer bald mit unpolarer Bindung auf, je nachdem wie man zugleich mit den äußeren Bedingungen die erwähnten Zusatzkräfte abändert.

3. Die mittlere Ionisierungsspannung. Nach dieser Auffassung ist also die Art der betreffenden Bindung jeweils von der Kon-

* Vgl. P. Debye, Polare Molekeln. Leipzig 1929.

kurrenz zweier Kräfte abhängig, nämlich denen, die die Beanspruchung hervorrufen, und denen, die ihr Widerstand leisten. Als Maß für die letzteren sehen wir die Ionisierungsspannung der Atome an. Auch wenn es sich nicht um polare Bindung handelt, ist es plausibel, anzunehmen, daß die an Stelle der Ablösung tretende Beanspruchung eines Elektrons um so schwerer erfolgt, je größer die Ionisierungsspannung ist. Die Arbeiten der letzten Jahre, von den wir nur an die von Grimm und Fajans* erinnern, ohne näher auf sie einzugehen, haben gezeigt, daß die chemischen Eigenschaften der Atome und Ionen abhängen von dem Bau ihrer Elektronenhülle, von ihrer Größe, von der Deformierbarkeit der Elektronenhülle und (bei den Ionen) von der Ladung**. Wie bereits

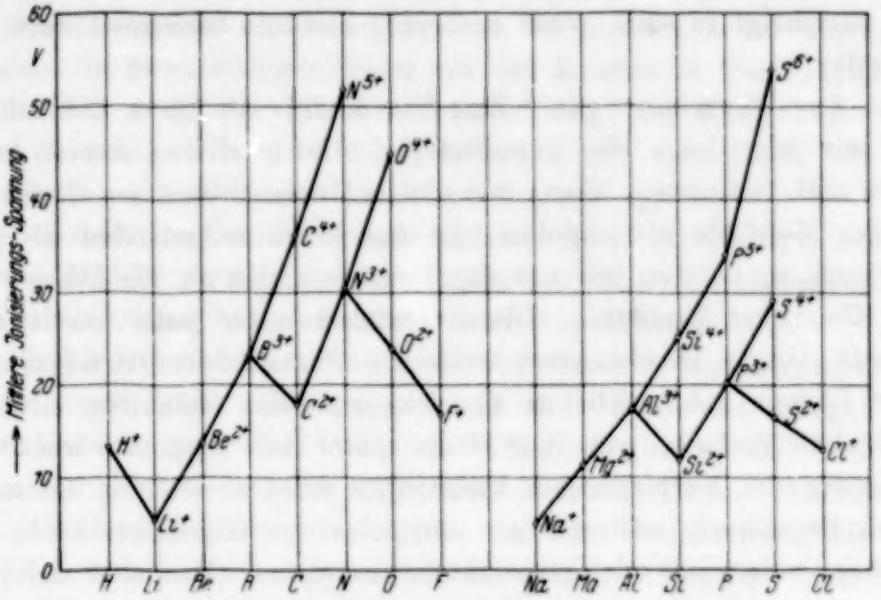


Fig. 1. Die mittlere Ionisierungsspannung in den kleinen Perioden.

früher verschiedentlich*** ausgeführt wurde, spiegeln sich diese Faktoren sämtlich in der Ionisierungsspannung wieder. Zeichnet man etwa die verschiedenen Ionisierungsspannungen als Funktion der Ordnungszahl auf, so sieht man, daß beispielsweise in den kleinen Perioden das Maximum der Kurve für die erste Ionisierungsspannung bei den Edelgasen, für die zweite bei den Alkalien, für die dritte bei den Erdalkalien liegt und so fort; entsprechend wandern die Minima und die Nebenmaxima. Wir

---

* Lit. s. H. G. Grimm, Art. Atomchemie, Handb. d. Phys. XXIV.

** Vgl. ZS. f. Elektrochem., Sonderheft, l. c.

*** R. Samuel, l. c., H. Lessheim und R. Samuel, Die Valenzzahl. Berlin 1927. Neuerdings R. Peierls, ZS. f. Phys. **55**, 738, 1929.

möchten daher in der Ionisierungsspannung die eigentliche Fundamentaleigenschaft der Atome erblicken.

Für die Zwecke der Chemie kann man nicht die Ionisierungsspannung direkt benutzen, sondern muß eine neue Größe einführen, die wir die mittlere Ionisierungsspannung nennen wollen. Wir verstehen darunter das arithmetische Mittel der Ionisierungsspannungen, die der betreffenden positiven Wertigkeitsstufe zugehören. So z. B. besitzt der Kohlenstoff zwei mittlere Ionisierungsspannungen, je nachdem ob er positiv zwei- oder vierwertig auftritt, die eine ist das Mittel über die Ablösungsarbeit für das erste und zweite Elektron, die andere das Mittel über die aller vier Außenelektronen. In Fig. 1 zeigen wir die mittlere

Tabelle 1.

Mittlere Ionisierungsspannung einiger Elemente in Volt*.

H^+ 13,5							
Li^+ 5,4						Rb^+ 4,2	
Be^{2+} 13,8						Sr^{2+} 8,8	
B^{3+} 23,4						Ag^+ 7,5	
C^{4+} 36,2	C^{2+} 17,8					Cd^{2+} 12,9	
N^{5+} (52)	N^{3+} 30,4					In^{3+} 16,8	
	O^{4+} 44,2	O^{2+} 22,6				Sn^{4+} 23,1	Sn^{2+} 10,9
		F^+ 17,4					
Na^+ 5,1						Cs^+ 3,9	
Mg^{2+} 11,3						Ba^{2+} 7,6	
Al^{3+} 17,7						Au^+ 9,3	
Si^{4+} 25,6	Si^{2+} 12,1					Hg^{2+} 14,1	
P^{5+} 34,7	P^{3+} 20,3					Tl^{3+} (18)	
S^{6+} (54)	S^{4+} (29)	S^{2+} 16,8				Pb^{4+} (24)	Pb^{2+} 10,8
		Cl^+ 12,96					
K^+ 4,3							
Ca^{2+} 8,95							
Cu^+ 7,7							
Zn^{2+} 13,6							
Ga^{3+} (18)							
Ge^{4+} 25,2	Ge^{2+} 11,9						

* Die meisten Zahlen sind berechnet nach Franck-Jordan, „Quantensprünge usw.", Berlin 1927 und R. A. Millikan und J. S. Bowen, Proc. Nat. Acad. **13**, 531, 1927. — Bei den eingeklammerten Zahlen sind einige der zu ihnen führenden Werte unsicher bzw. extrapoliert. Die Werte für die Halogene sind noch recht unsicher, wir führen die für F und Cl an, beide könnten eventuell noch etwas höher liegen. — In Tabelle 1 soll H^+ 13,5 bedeuten, daß der Übergang $H \rightarrow H^+$ diese Energie erfordert, in Tabelle 2 $F^- + 4{,}0$, daß beim Übergang $F \rightarrow F^-$ diese Energie frei wird usw. Wir wählen diese Bezeichnung, um nicht später mit den für die chemischen Oxydationsstufen eingeführten Symbolen in Konflikt zu kommen.

Ionisierungsspannung für verschiedene Wertigkeitsstufen der Elemente der kleinen Perioden, während Tabelle 1 eine zahlenmäßige Zusammenstellung gibt. Man sieht, wie die mittlere Ionisierungsspannung sowohl von Atom zu Atom, wie auch für das gleiche Atom mit dem Anwachsen der Valenzzahl steigt. Andererseits nimmt sie natürlich in der Reihe der homologen Atome mit wachsender Ordnungszahl ab. Dieser Gang besitzt jedoch eine charakteristische Ausnahme, und zwar bei den Elementen, die auf Ni, Pd und Pt folgen. Während Pd alle zehn Außenelektronen als *d*-Elektronen gebunden hat, ist bei Ni und Pt die „Zwischenschale" noch nicht voll aufgefüllt. Im Zusammenhang mit der größeren Abgeschlossenheit der Pd-Konfiguration liegen die Ionisierungsspannungen der ihm unmittelbar folgenden Elemente Ag, Cd und In tiefer als die ihrer Nachbarn Cu und Au, Zn und Hg, Ga und Tl. Für die Elemente der ersten und zweiten Nebenreihe zeigt Fig. 2 die mittlere Ionisierungsspannung mit dem charakteristischen Knick in der 5. Periode. Für die dritte Nebenreihe liegen brauchbare Messungen der höheren Ionisierungsspannungen nicht überall vor. Dagegen zeigt bereits ein Vergleich der bekannten Ablösungsarbeiten für diese Atome wieder die Andeutungen des gleichen Minimums. In der folgenden Übersicht sind die gemessenen, sowie in Klammern die von uns interpolierten, noch unbekannten Ionisierungsspannungen zusammengestellt:

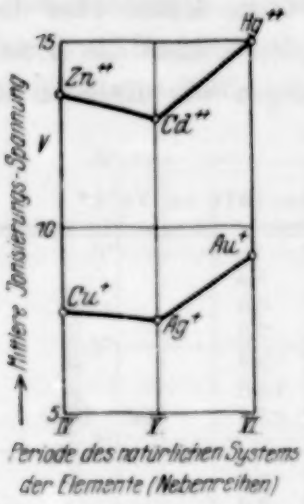


Fig. 2.
Anomaler Verlauf der mittleren Ionisierungsspannung in den großen Perioden.

	Ga	In	Tl
I	5,97	5,76	6,08
II	(17,5)	16,8	(17,8)
III	30,58	27,85	30,6
Mittlere Ionisierungsarbeit	~ 18	16,8	~ 18

Diese Anomalie im Lauf der Ionisierungsarbeit bzw. mittleren Ionisierungsarbeit ist für uns von besonderer Wichtigkeit. Wir werden zeigen können, daß der Wechsel der Eigenschaften gleichgebauter Verbindungen nicht nur dort dem Gang der mittleren Ionisierungsarbeit parallel läuft, wo diese normal geht, sondern auch hier, wo diese Unstetigkeit eintritt.

4. Elektronenaffinität und Zusatzkräfte. Als Maß der mit der mittleren Ionisierungsenergie in Konkurrenz stehenden Kraft betrachten wir zunächst die Elektronenaffinität. In Tabelle 2 sind in der zweiten Zeile die Elektronenaffinitäten der Halogenatome angegeben. Man sieht,

Tabelle 2.
Elektronenaffinität einiger Elemente in Volt*.

H^- + 1,5					
F^- + 4,1		Cl^- + 3,8		Br^- + 3,5	J^- + 3,1
O^- + 7,1	O^{2-} — 1,8	S^- (+ 6,5)	S^{2-} (+ 1,3)		
N^{3-} (— 12)					
C^{4-} (— 64)					

worauf nicht weiter eingegangen zu werden braucht, daß die Elektronenaffinität in einer Reihe homologer Atome ähnlich wie die Ionisierungsspannung und auch aus ähnlichen Gründen mit wachsender Ordnungszahl abnimmt. Die Zahlenwerte der Tabelle 2 beziehen sich nur auf freie Ionen unter bestimmten Bedingungen (meistens im Kristallgitter). Daraus erklärt sich, daß hier sowohl das positive wie das negative Vorzeichen auftritt. In der Tat sind z. B. in einer Lösung von Na-Halogenid in Wasser praktisch alle Halogenionen abdissoziiert. Dagegen treten freie Ionen des doppelt negativen Sauerstoffatoms auf Grund der statistischen Verteilung nur in verschwindender Konzentration auf. Wir können sie daher unberücksichtigt lassen und den Sachverhalt in vereinfachter Form so ausdrücken, daß wir sagen: Die Halogenide und der Wasserstoff besitzen eine positive Affinität und bilden freie Ionen. C und N und ihre Homologen besitzen eine negative Elektronenaffinität, d. h. dort wo z. B. N als dreiwertiger negativer Partner auftritt, kann es die Valenzelektronen keines Metalls vollkommen ablösen, sondern kann sie nur noch beanspruchen, während dieser Übergang von der Ablösung zur Beanspruchung bei den Atomen mit größerer Elektronenaffinität erst gegenüber denjenigen Atomen auftritt, deren mittlere Ionisierungsspannung sehr hoch ist. Eine Mittelstellung nehmen Sauerstoff und seine Homologen ein. Für die Elektronenaffinität des doppelt geladenen negativen Sauerstoffs

* Die eingeklammerten Werte sind extrapoliert. Zeile 2 nach E. v. Angerer und A. Müller, Phys. ZS. **26**, 643, 1925; Zeile 3 nach H. Senftleben, ZS. f. Phys. **37**, 539, 1926 (O aus Kreisprozeß und Modellbetrachtung, S aus Cl geschätzt, sehr wahrscheinlich überholt); Zeile 4 und 5 geschätzt aus Atomrefraktionen; Zeile 1 neu berechnet am Kreisprozeß Li H (aus Ionisierungsspannung von Li^+ und He, mit 100 kcal für D_{H_2}, vgl. auch G. Joos und F. Hüttig, ZS. f. Elektrochem. **32**, 299, 1926).

liegt eine Rechnung von Senftleben vor, die sich auf den Gaszustand bezieht und verschiedene unsichere Werte benutzt. Im isolierten Molekül könnte danach der Sauerstoff keine freien Ionen bilden. Die für die Halogene und Wasserstoff angegebenen Zahlen beziehen sich jedoch auf den festen Aggregatzustand, wo die Zusatzkräfte mitspielen. Eine diesen Zahlen vergleichbare Angabe liegt für Sauerstoff nicht vor, eine ältere Rechnung von Born und Gerlach* ergibt den Wert Null. Der Sauerstoff kann jedoch im Gitter unter Umständen doppelt negativ geladene Ionen bilden. Am Schwefel sind gleichfalls keine direkten Messungen vorgenommen, doch existieren in der Literatur verschiedene ältere Rechnungen und Schätzungen, nach denen seine Elektronenaffinität größer als die des Sauerstoffs sein sollte. Diese Angaben scheinen aber aus mannigfachen Gründen heute überholt zu sein, und man darf in Übereinstimmung mit jeglicher chemischen Erfahrung annehmen, daß hier keine Anomalie vorliegt, sondern daß seine Elektronenaffinität dem Abfall der Werte von F nach Cl entsprechend geringer als die des Sauerstoffs ist. London** hat darauf hingewiesen, daß die Elektronenaffinität sich quantenmechanisch als die Wechselwirkung der Elektronen einer vollen Edelgaskonfiguration erklären läßt und ferner darauf, daß Ionenmoleküle auch dann gebildet werden können, wenn der Absolutwert der Elektronenaffinität kleiner als der der Ionisierungsspannung des positiven Partners ist.

Aus der erwähnten Arbeit von Senftleben geht auch die interessante Tatsache hervor, daß die Anlagerung des ersten Elektrons an das Sauerstoffatom ein exothermer Vorgang ist (während erst die Anlagerung des zweiten Elektrons mehr Energie verbraucht, als bei der des ersten frei wird). Dies führt dazu, darauf hinzuweisen, daß natürlich sowohl der Sauerstoff wie auch andere Atome zusammengesetzte freie Ionen liefern können. Im Hydroxylion hat der Sauerstoff das eine (vom Wasserstoff herrührende) der beiden Elektronen, mit denen er seine Konfiguration auffüllt, nur beansprucht, und es bleibt ihm Energie genug, um ein zweites von Metallen mit geringer mittlerer Ionisierungsspannung ganz abzulösen. Darauf kommen wir im Abschnitt 8 (bei Besprechung der Hydrolyse) zurück. Ähnliches gilt von der (— C≡C —)-Gruppe mancher Carbide usw.

Die oben angeführten Elektronenaffinitäten beziehen sich also auf die vollkommene Ablösung eines Elektrons. Ähnlich wie im vorhergehenden Absatz machen wir die Annahme, daß diese Werte gleichzeitig auch ein

* M. Born und W. Gerlach, ZS. f. Phys. **5**, 433, 1921.

** F. London, Quantentheorie und chemische Bindung in „Quantentheorie und Chemie" (Leipziger Vorträge 1928).

Maß der Energie sind, die diesen Atomen zur Beanspruchung zur Verfügung steht. Nicht nur bei der Ablösung, sondern auch bei der Beanspruchung der Elektronen wird also etwa diese Reihenfolge gelten:

$$F > Cl > Br > J > H > O > S > N > C \text{ usw.}$$

Die Elektronenaffinität ist es jedoch nicht allein, die die zur Ablösung oder Beanspruchung des Elektrons nötige Energie aufbringt. Wir haben schon in der Einleitung bemerkt, daß dies schon aus den Versuchen von Franck und Bonhoeffer hervorgeht. Um ein, wenn auch nur in gröbster Annäherung richtiges Bild der Zusatzkräfte zu entwerfen, möchten wir darauf hinweisen, daß es sich vermutlich, wenigstens teilweise, um ähnliche Wechselwirkungen zwischen Ionen oder Dipolen untereinander handelt, wie sie aus der Debyeschen Theorie der starken Elektrolyte bekannt sind. In ähnlicher Weise wie dort, werden die Zusatzkräfte unter anderem auch von der Wertigkeit des Zentralatoms abhängen. Wir werden daher in den verschiedenen Reihen des natürlichen Systems nicht immer den gleichen Grenzwert der Ionisierungsspannung erwarten können. In Lösungen spielt ferner die Solvatationswärme, d. h. die Wechselwirkung mit den Molekülen des Lösungsmittels, eine Rolle.

5. Flüssiger Aggregatzustand (Leitfähigkeit in der Schmelze). Wir beginnen den systematischen Vergleich mit dem flüssigen Aggregatzustand, da hier durch die Arbeiten von Biltz und Klemm* ein ziemlich vollständiges Material geschaffen worden ist. Wir benutzen davon die Messungen über die Leitfähigkeit der geschmolzenen Chloride. Sie sind in der letzten Zeit wiederholt diskutiert worden** und auch bereits früher in der oben erwähnten Arbeit des einen von uns ausführlich in demselben Sinne besprochen und mit der Ionisierungsspannung in Beziehung gesetzt worden, wie es hier erfolgen soll***. Wir ziehen sie trotzdem noch einmal heran, sowohl der Vollständigkeit halber als auch, weil neuere Messungen das Material gerade an prinzipiell wichtigen Stellen vervollständigt haben****. Wir trennen wieder die Elemente mit normalen Elektronenkonfigurationen (Tabelle 3a) von den Übergangselementen (Tabelle 3b), bei denen die neu angelagerten Elektronen die Zwischenschale vervollständigen. Nach Biltz zerfallen

---

* W. Biltz, ZS. f. anorg. Chem. **133**, 312, 1924; W. Biltz und W. Klemm, ebenda **152**, 267, 1926.

** H. G. Grimm und H. Wolff, Sommerfeld-Festschrift, Leipzig 1928.

*** Die hier nicht behandelten Einzelheiten sind dort zu entnehmen.

**** Wir danken den Herren Proff. W. Biltz und W. Klemm herzlichst für die briefliche Mitteilung verschiedener neuer Messungsergebnisse.

Tabelle 3a. Leitfähigkeit geschmolzener Chloride*.
(Die Zahlen zeigen noch einmal die mittlere Ionisierungsspannung.)

HCl	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
13,5	5,4	5,1	4,3	4,2	3,9
	$BeCl_2$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
	13,8	11,3	8,95	8,8	7,6
	BCl_3	$AlCl_3$	$GaCl_3$	$InCl_3$	$TlCl_3$
	23,4	17,5	(18)	16,8	(18)
	CCl_4	$SiCl_4$	$GeCl_4$	$SnCl_4$	$PbCl_4$
	36,2	25,2			
	NCl_3	PCl_3	$AsCl_3$	$SbCl_3$	$BiCl_3$
	(52)**	[34]			

Tabelle 3b.
Leitfähigkeit geschmolzener Chloride*.

CuCl	AgCl	AuCl
7,7	7,5	9,3
$ZnCl_2$	$CdCl_2$	$HgCl_2$
13,6	12,9	~ 15

die Chloride der Elemente in drei Klassen, von denen die der mittleren Leiter im Gegensatz zu den guten und schlechten Leitern nur ganz wenige Vertreter zählt. Trennt man die guten Leiter von den andern, wie es in den Tabellen 3a und 3b der Fall ist, so erhält man die charakteristische Linie, auf die Biltz zuerst hingewiesen hat. Sie kann allerdings nicht mehr als Treppenkurve bezeichnet werden, aber sie entspricht vollkommen der Kurve der mittleren Ionisierungsspannung. Zunächst fällt sie zusammen mit dieser Kurve in der Reihe der homologen Elemente ab. In der Reihe der Erdalkalien bildet nur das Beryllium mit der mittleren Ionisierungs-

* In Tabelle 3a und 3b sind die nicht unterstrichenen Verbindungen Molekülschmelzer, die unterstrichenen Ionenschmelzer (nach W. Biltz und W. Klemm, l. c. und Privatmitteilung); die fette Linie trennt beide voneinander, Be und Zn sind die beiden mittleren Leiter. Gleichzeitig sind noch einmal die Werte der mittleren Ionisierungsspannung angegeben. Die Werte der Leitfähigkeiten sind aus den genannten Arbeiten zu entnehmen.

** Auf den hohen Wert von 52 Volt für N dürfte es zurückzuführen sein, daß Verbindungen wie NCl_3 nicht bekannt sind. Wir ziehen in den folgenden Tabellen in dieser Reihe die dreiwertige Oxydationsstufe dieser Elemente heran, da über die fünfwertigen Verbindungen zu wenig bekannt ist.

spannung von 13,82 ein Chlorid von mittlerer Leitfähigkeit, vom Magnesium mit der mittleren Ionisierungsspannung 11,28 ab werden ausschließlich gut leitende Chloride gebildet. Ebenso sind die Chloride der einwertigen Elemente dort gute Leiter, wo die Ionisierungsspannung gering ist. Beim Wasserstoff mit der Ionisierungsspannung 13,54 finden wir wieder ein schlechtleitendes Chlorid. Die Voraussetzung, daß der Übergang von den unpolar gebundenen nichtleitenden Molekülen zu den polar gebundenen leitenden Chloriden von der Größe der mittleren Ionisierungsspannung abhängt — die Elektronenaffinität bleibt ja in der Reihe der Chloride die gleiche —, findet aber eine vollkommene Bestätigung darin, daß die Trennungslinie auch den Anomalien folgt, die die Kurve der mittleren Ionisierungsspannung aufweist. Dies ist einmal der Fall in der Reihe der Elemente Zn-Cd-Hg, worauf bereits früher hingewiesen wurde, neu aber ist die Angabe, daß auch das Indium ein gutleitendes Chlorid bildet, während sowohl $GaCl_3$ wie $TlCl_3$ schlechte Leiter sind. Diese beiden Ausbuchtungen der Trennungslinie entsprechen also aufs genaueste den oben gemachten Aussagen.

Während z. B. Zink mit 13,6 oder Wasserstoff mit 13,5 Volt mittlerer Ionisierungsspannung schlecht oder gar nicht leitende Chloride bilden, ist $InCl_3$ ein guter Leiter. Dieser Befund scheint zunächst dem Gedankengang dieser Arbeit zu widersprechen. Andererseits aber zeigt der Vergleich der Chloride des Ga und Tl mit dem des In, daß der anomale Verlauf der Ionisierungsspannung hier zweifellos deutlich zutage tritt. Denn sie ist die einzige Atomkonstante, die dem In eine Sonderstellung sowohl gegenüber dem Ga wie auch dem Tl zuweist. Zum Beispiel zeigt sich in der Kurve der Ionenradien — die selbst mit der Ionisierungsspannung zusammenhängen — eine gewisse Ausnahmestellung des In insofern, als der Anstieg vom Ga^{3+} zum In^{3+} steiler als von dort zum Tl^{3+} erfolgt. Doch davon, daß der Radius des In^{3+}, der Ionisierungsspannung entsprechend, größer als der der beiden anderen wäre, kann keine Rede sein. So muß die Polarität des $InCl_3$ wieder auf den anomalen Verlauf der Ionisierungsspannung zurückgeführt werden.

Daraus ergibt sich gemäß der in 4. gemachten Ausführungen, daß die Zusatzkräfte wesentlich von der Wertigkeit abhängen müssen*. In der ersten Reihe des Systems liegt die Grenze für das Umschlagen der Bindungsart zwischen H mit 13,5 und Cu mit 7,7 Volt. In der zweiten Reihe scheint sie bereits etwas höher zu liegen, denn die Chloride des

* In der Debyeschen Theorie der starken Elektrolyte geht diese im Quadrat ein.

Be mit 13,8 und des Zn mit 13,6 sind bereits mittlere Leiter. Unter den dreiwertigen Elementen bildet dagegen außer La und Y mit ∽ 12 und Sc mit 14,6 sogar noch In mit 16,8 Volt gutleitende Verbindungen. Die Grenze der unpolaren Bindung wird erst bei Ga und Tl mit ∽ 18 Volt erreicht.

6. Siedepunkte (Übergang flüssig-gasförmig). Genaue Angaben über die Bindungsart im gasförmigen Zustand sind nur durch spektroskopische Untersuchungen möglich; doch liegen hier lediglich die wenigen Arbeiten vor, die wir in der Einleitung erwähnt haben. Wir wählen daher zur Betrachtung die Siedepunkte, die immerhin für den Übergang der flüssigen Phase in die gasförmige charakteristisch sind. Betrachtet man die Siedepunkte der Chloride, wie sie in Tabelle 4a und 4b aufgetragen sind, so sieht man sofort, daß diese Verbindungen wiederum in zwei große Klassen zerfallen, ähnlich wie vorher in Ionenschmelzer und Molekülschmelzer. Von den 31 hier betrachteten Stoffen sieden 12 über 900° C, 17 unter 500° C und nur 2 in dem Gebiet zwischen 500° C und 900° C Eine Auswertung über das gesamte periodische System würden sich alle andern „normalwertigen" Chloride (z. B. die der seltenen Erden u. a.) in die Klassen unter 500° C und über 900° C einreihen, während für die Zwischenstufen kein weiteres vorhanden ist. Indem wir bereits früher von Ruff* und Kossel** geäußerte Gedanken aufnehmen, machen wir für diesen großen Unterschied wieder den Umschlag der Bindungsart verantwortlich. Die Verbindungen, bei denen das Valenzelektron ganz abgelöst wird, sind aus Ionen aufgebaut. Sie sieden daher höher als die andern. Wir müssen also nach unserer Voraussetzung erwarten, daß die Grenze zwischen diesen beiden Klassen wieder von der mittleren Ionisierungsspannung abhängt und in ähnlicher Weise verläuft wie in Tabelle 3, die die Leitfähigkeit der Schmelzen betraf. Tabellen 4a bzw. 4b zeigen, daß sie sogar fast Punkt für Punkt in der gleichen Weise verläuft. Die Stoffe mit höherer mittlerer Ionisierungsspannung sind auch die mit niedrigen Siedepunkten. Hervorzuheben ist wieder der höhere Wert des In gegenüber Ga und Tl, des Cd gegenüber Zn und Hg. Der Vergleich innerhalb der Reihen binärer Verbindungen ist nicht behandelt, da die Werte der Siedepunkte dieser Stoffe infolge der geringen Elektronenaffinität von O und N nicht mit denen der Chloride vergleichbar sind. Der Siedepunkt des In muß, da bereits der Sublimationspunkt bei 550° liegt, innerhalb dieser Reihe ein steiles Maximum bilden.

* O. Ruff, Chem. Ber. **52**, 1223, 1919.
** W. Kossel, ZS. f. Phys. **1**, 395, 1920.

Tabelle 4a. Siedepunkte der Chloride*.

HCl — 85	LiCl 1337	NaCl 1442	KCl 1415	RbCl 1388	CsCl 1289
	$BeCl_2$ [500] **	$MgCl_2$ [1000]	$CaCl_2$ [1100]	$SrCl_2$ [1250]	$BaCl_2$ [1350]
	BCl_3 12,5	$AlCl_3$ 183	$GaCl_3$ 215	$InCl_3$ [550]***	$TlCl_3$ [100]
	CCl_4 77	$SiCl_4$ 57	$GeCl_4$ 86	$SnCl_4$ 114	$PbCl_4$ [50]
	NCl_3 [70]	PCl_3 76	$AsCl_3$ 130	$SbCl_3$ 220	$BiCl_3$ 447

Tabelle 4b. Siedepunkte der Chloride*.

CuCl 1367	AgCl 1554	AuCl
$ZnCl_2$ 720	$CdCl_2$ 964	$HgCl_2$ 301

7. Fester Aggregatzustand (Gittertypen). Als charakteristisches Kennzeichen für die polare und unpolare Bindung im festen Zustand betrachten wir die Gittertypen. Versuche, die Gittertypen mit Fundamentaleigenschaften der Atome in Beziehung zu setzen, sind schon wiederholt**** gemacht worden, insbesondere ist auch bereits in der vorausgegangenen Arbeit des einen von uns gelegentlich auf den Zusammenhang mit der Ionisierungsspannung, allerdings noch nicht in systematischer Weise, hingewiesen. Wir vergleichen im folgenden nicht mehr wie bisher die Chloride, sondern wählen als negativen Partner immer das Atom, dessen negative Valenzzahl der Wertigkeitsstufe des Metalls entspricht, um in der Reihe der binären Verbindungen zu bleiben, da die Zahl der Partner Einfluß auf die Kristallstruktur besitzt. Dabei muß man allerdings den Nachteil in Kauf nehmen, daß die Elektronenaffinität nicht mehr konstant gehalten werden kann,

* Soweit nicht anders angegeben. Zahlen nach Landolt-Börnstein, eingeklammerte Werte extrapoliert nach R. Lorenz und W. Herz, ZS. f. anorg. Chem. **141**, 131, 1924.

** A. Voigt und W. Biltz, ZS. f. anorg. Chem. **133**, 280, 1924 (da Kp und Fp von $BeCl_2$ nicht weit auseiander liegen).

*** Sublimationspunkt.

**** H. G. Grimm und H. Wolff, l. c.

sondern gleichfalls von Reihe zu Reihe wechselt. Wir machen ferner in den folgenden Tabellen keinen Unterschied zwischen verschiedenen Arten unpolarer Bindung, da diese Frage noch strittig ist und im Zusammenhang mit dem hier behandelten Thema weniger interessiert. Vielmehr ist in den folgenden Tabellen als Unterscheidungsmerkmal für die polare und unpolare Bindung stets angegeben, ob die betreffende Verbindung in einem Ionengitter (I) oder in einem Atomgitter (A) kristallisiert.

Tabelle 5. Gittertypen.

(HCl) (A)	LiF (I)	NaF (I)	KF (I)	RbF (I)	CsF (I)
	BeO (A)	MgO (I)	CaO (I)	SrO (I)	BaO (I)
	BN (A)	AlN (A)	GaN	InN	TlN
	CC (A)	SiC (A)	GeC	SnC	PbC

In Tabelle 5 sind wieder die Elemente mit normaler Elektronenkonfiguration zusammen eingetragen. Die Trennungslinie zwischen den beiden Bindungsarten läßt sich nur im Anfang genau festlegen und entspricht hier vollkommen der für den flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand. Leider sind jedoch die Gittertypen der schwereren Nitride noch nicht bestimmt, so daß man nicht feststellen kann, ob wieder eine analoge Ausbuchtung der Trennungslinie beim Indium erfolgt. Wir möchten es jedoch bezweifeln, da hier gegenüber der mittleren Ionisierungsspannung der Metalle nicht die (dreifache) Elektronenaffinität des Chlors, sondern die sehr viel geringere des Stickstoffs in Ansatz gebracht werden muß. Dagegen tritt die charakteristische Ausbuchtung wieder in Tabelle 7a auf, wo die Elektronenaffinität des Sauerstoffs wieder ausreicht, um die Bindung im CdO in eine polare zu verwandeln, während sie im ZnO und HgO unpolar bleibt.

Das Material über die Gittertypen bietet weiter die Möglichkeit, den negativen Partner zu variieren, d. h. festzustellen, wie bei gleichbleibender mittlerer Ionisierungsspannung eine Änderung der Elektronenaffinität bei ungefähr vergleichbaren Zusatzkräften wirkt. Die Tabelle 6 stellt diesen Vergleich für die Alkalien und Erdalkalien an. Man sieht, daß zunächst nur das Beryllium im festen Zustand unpolar gebundene binäre Moleküle bildet, zuletzt reicht aber die geringe Elektronenaffinität des Tellurs auch beim Magnesium nicht mehr aus, das Valenzelektron

Tabelle 6. Gittertypen.

	LiF (I)	NaF (I)	KF (I)
a	BeO (A)	MgO (I)	CaO (I)
	BN (A)	AlN (A)	GaN
	LiCl (I)	NaCl (I)	KCl (I)
b	BeS (A)	MgS (I)	CaS (I)
	LiBr (I)	NaBr (I)	KBr (I)
c	BeSe (A)	MgSe (I)	CaSe (I)
	LiJ (I)	NaJ (I)	KJ (I)
d	BeTe (A)	MgTe (A)	CaTe (I)

Tabelle 7. Gittertypen.

	CuF (I)	AgF (I)	AuF
a	ZnO (A)	CdO (I)	HgO (A)
	CuCl (A)	AgCl (I)	AuCl
b	ZnS (A)	CdS (A)	HgS (A)
	CuBr (A)	AgBr (I)	AuBr
c	ZnSe (A)	CdSe (A)	HgSe (A)
	CuJ (A)	AgJ (A)	AuJ
d	ZnTe (A)	CdTe (A)	HgTe (A)

des Metalls ganz abzulösen. Noch deutlicher wird diese Tendenz in der Tabelle 7. Während bei den Elementen der Nebenreihe zunächst Sauerstoff wenigstens noch beim Cadmium den Umschlag in die polare Bindung erzwingen konnte, sind sowohl die Sulfide, Selenide und Telluride ausnahmslos unpolar gebunden. Infolge der höheren Ionisierungsspannung der Elemente der Nebenreihen reicht darüber hinaus selbst die Elektronenaffinität der Halogene nicht immer zur polaren Bindung aus. Zwar sind die Fluoride durchweg polar gebunden, aber bei den Chloriden findet man polare Bindung außer bei den Alkalien nur noch beim Silber. Das gleiche gilt für die Bromide, und in beiden Fällen tritt so die Anomalie der Ionisierungsspannung von Silber gegenüber Cu deutlich hervor, es ist das letzte unter diesen drei Elementen, das zur unpolaren Bindung übergeht. Von den Jodiden endlich sind lediglich noch die Alkalien polar gebunden. Das Silberjodid, das im Gaszustand unpolar und in der Schmelze polar war, kristallisiert auch im festen Zustand in einem für die unpolare Bindung charakteristischen Gittertyp.

Tabelle 8. Grenzen der polaren Bindung im Kristall.

	Obere Grenze	Untere Grenze
F . . .	—	[Au 9,25]
Cl . . .	Cu 7,69	Ag 7,54
Br . . .	Cu 7,69	Ag 7,54
J	Ag 7,54	Li 5,37
O . . .	Zn 13,62	Cd 12,89
S	Cd 12,89	Mg 11,28
Se . . .	Cd 12,89	Mg 11,28
Te . . .	Mg 11,28	Ca 8,95

Man kann also für die negativen Atome die Grenzen, bei denen ihre Elektronenaffinität noch polare Bindung hervorruft, dadurch festlegen, daß man aus den obigen Tabellen stets das Metall mit der geringsten mittleren Ionisierungsspannung bei unpolarer und mit der größten bei polarer Bindung zusammenstellt. Diese Grenzwerte sind in Tabelle 8 für die ein- und zweiwertigen Stoffe wiedergegeben. In einigen Fällen gelingt es, die Grenze für das Umschlagen der Bindungsart auf einige Zehntel Volt mittlerer Ionisierungsspannung genau festzulegen. Allerdings muß auch berücksichtigt werden, daß hier außer der Elektronenaffinität stets auch Zusatzkräfte wirksam sind. Wenn wir auch in gröbster Näherung annehmen dürfen, daß sie in diesen Fällen von vergleichbarer Größe sind, so zeigt doch das Zusammenfallen der Grenze bei den Chloriden und Bromiden, die sich maximal um 0,15 Volt voneinander unterscheiden, daß die An-

nahme über die Vergleichbarkeit der Zusatzkräfte um so weniger ausreicht, zu je exakteren Zahlen man gelangt.

8. Lösungen (Hydrolyse). Nachdem wir die Aggregatzustände betrachtet haben, wenden wir uns den Lösungen zu. Es läge nahe, als Kennzeichen für die Bindungsart hier ebenso wie bei den Schmelzen das Leitvermögen heranzuziehen. Doch sind die Werte derartiger Messungen für verschiedene Stoffe nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar, da die Verhältnisse durch die hydrolytische Dissoziation kompliziert werden. Für die Hydrolyse selbst liegen zwar eine große Zahl qualitativer Erfahrungen aus der Praxis der Chemie vor, aber nur wenige quantitative systematische Messungen. Doch genügen für unsere Zwecke die qualitativen Angaben durchaus, so daß wir es vorziehen, als Kennzeichen für den polaren oder unpolaren Charakter der Bindung in wässeriger Lösung die Hydrolyse selbst zu wählen. Hydrolyse zeigt sich darin, daß die wässerige Lösung des betreffenden neutralen Salzes sauer oder basisch reagiert. Diese Erscheinung ist wieder direkt eine Folge des Umschlags der Bindungsart. Lösen wir z. B. ein Chlorid im Wasser, so finden die positiven und negativen Ionen des Salzes neben den Wassermolekülen auch OH^--Ionen und H^+-Ionen vor. Man kann sagen, daß sich das Metallhydroxyd und Salzsäure bilden. Von ihnen ist die Salzsäure im Wasser eine polare Verbindung, es bleiben also die freien H^+- und Cl^--Ionen bestehen, ohne daß sich an dem vorherigen Zustand etwas ändert. Dagegen liefern einige Metalle in wässeriger Lösung polare, andere unpolare Hydroxyde. Ist die Bindung zwischen Me und OH polar, so bleiben die beiden Ionen nebeneinander in der Lösung bestehen, an dem ursprünglichen Zustand wird also überhaupt nichts geändert, oder, wie der Chemiker sagt, das betreffende Salz hydrolysiert nicht. Ist aber das Metallhydroxyd in wässeriger Lösung eine unpolare Verbindung, so tritt Hydrolyse ein. Beim Zusammentreffen eines Metallions mit einem OH-Ion, wird die unpolare Verbindung Me-OH gebildet, die OH-Gruppe existiert nicht mehr als freies Ion. Infolge des Massenwirkungsgesetzes dissoziiert das Wasser weiter und die nachgelieferten OH-Ionen werden allmählich bis zu einem bestimmten Gleichgewicht eingefangen. Gleichzeitig mit den OH^--Ionen werden natürlich auch die H^+-Ionen des Wassers in Freiheit gesetzt, die sich anreichern, so daß die Lösung schließlich sauer reagiert. Das Eintreten der Hydrolyse gibt also an, wann die Bindung zwischen Me und OH den polaren oder den unpolaren Charakter annimmt. Gemäß dem Grundgedanken dieser Arbeit muß man daher erwarten, daß Hydrolyse bei Metallen mit großen Werten der mittleren Ionisierungsspannung ein-

tritt, dagegen nicht bei solchen mit kleinen Werten. In der Tabelle 9 (9a und 9b) ist eine Trennunglinie gezogen, unterhalb deren die Stoffe stehen, die in merklicher Weise hydrolysieren. Die Verbindungen ohne merkliche Hydrolyse, also mit polarer Bindung, sind durch Unterstreichung hervorgehoben. Die Trennungslinie verläuft hier etwas höher als die entsprechende in den früheren Tabellen; das hängt vermutlich mit dem Unterschied der Elektronenaffinitäten der OH-Gruppe und der des Cl-Atoms zusammen. Jedenfalls sieht man, daß die obige Annahme ausnahmslos erfüllt ist.

Tabelle 9a. Hydrolyse.

$\underline{LiCl}$	$\underline{NaCl}$	$\underline{KCl}$	$\underline{RbCl}$	$\underline{CsCl}$
$BeCl_2$	$\underline{MgCl_2}$	$\underline{CaCl_2}$	$\underline{SrCl_2}$	$\underline{BaCl_2}$
BCl_3	$AlCl_3$	$GaCl_3$	$InCl_3$	$TlCl_3$
CCl_4	$SiCl_4$	$GeCl_4$	$SnCl_4$	$PbCl_4$
NCl_3	PCl_3	$AsCl_3$	$SbCl_3$	$BiCl_3$

Tabelle 9b. Hydrolyse.

$\underline{CuCl}$	$\underline{AgCl}$	$\underline{AuCl}$
$ZnCl_2$	$\underline{CdCl_2}$	$HgCl_2$

Während wir bisher den Fall betrachtet hatten, daß infolge der Hydrolyse die Lösung des neutralen Salzes sauer reagierte, ist auch der umgekehrte Vorgang bekannt, bei dem infolge der Hydrolyse die Reaktion der Lösung des neutralen Salzes basisch wird. Um diesen Prozeß zu verstehen, müssen wir nur die oben gemachten Betrachtungen entsprechend variieren. Wir hatten oben die Chloride als Beispiel gewählt, d. h. den Fall, bei dem das Anion mit dem H des Lösungsmittels stets eine polare Bindung einging. Nun betrachten wir die Salze eines bestimmten Metalls, etwa die des Natriums, wobei wir wissen, daß Na mit der OH-Gruppe des Lösungsmittels wiederum stets polar gebunden ist. Wir variieren nicht mehr die Kationen, sondern die Anionen der Salze. Solange diese eine genügend große Elektronenaffinität besitzen, um mit dem H-Ion des Wassers eine polare Bindung einzugehen, solange tritt wieder keine

merkliche Hydrolyse ein, die vier Ionen, H^+, OH^-, Na^+ und das Anion des Salzes existieren nebeneinander, ohne sich zu stören. Nun aber kann auch hier — der früheren Betrachtung genau entsprechend — die Elektronenaffinität des Anions so gering werden, daß die Bindung zwischen ihm und dem H^+-Ion bei ihrem Zusammentreffen nicht mehr polar bleibt. Dieser Fall liegt z. B. bei vielen der im Verhältnis zum Cl komplizierter gebauten organischen Anionen vor. Löst man z. B. $CH_3 \cdot COO \cdot Na$ (Natriumacetat) in Wasser, so reagiert die Lösung alkalisch. Im festen Natriumacetat ist die Bindung zwischen Na und dem Säurerest bereits polar. Während aber die niedrige Ionisierungsspannung des Na die vollkommene Ablösung seines Valenzelektrons gestattete, kann das des Wasserstoffatoms durch den Rest der Essigsäure nur beansprucht werden. Beim Zusammentreffen des Anions mit den H^+-Ionen des Wassers werden daher unpolare Säuremoleküle gebildet, die Lösung verarmt also an H^+-Ionen. Diese können nur in der Weise nachgeliefert werden, daß gleichzeitig immer mehr OH^--Ionen frei gemacht werden, die, im Gegensatz zu den H^+-Ionen, wegen der geringen Ionisierungsspannung des Na auch frei bleiben. Auch hier ist es also der auf dem Unterschied der Ionisierungsspannung von H und Na zurückgehende Umschlag der Bindungsart, der die Hydrolyse und damit die basische Reaktion der Lösung hervorruft.

9. Säuren und Basen. Das Verhalten von Sauerstoffsäuren und -basen, die chemisch so verschiedenartig reagieren und denen doch die OH-Gruppe gemeinsam ist, ist in den letzten Jahren des öfteren diskutiert worden. Wir erwähnen insbesondere die grundlegende Arbeit von Kossel* und betonen, daß die folgenden Ausführungen mit den seinen eine gewisse Verwandtschaft aufweisen. Sie unterscheiden sich von ihnen vornehmlich deshalb, weil er zum Zwecke der Vereinfachung stets annimmt, daß die jeweils betrachteten Moleküle immer aus Ionen aufgebaut sind, und sie laufen ihnen in genau dem gleichen Maße parallel, wie die hier zugrunde gelegte Modellvorstellung als Erweiterung dieser Kosselschen Vorstellung aufgefaßt werden kann, was bereits früher dargelegt worden ist**.

Nicht nur die Basen, sondern auch die Sauerstoffsäuren können schematisch als Hydroxyde aufgefaßt werden, entsprechend der Formel Me–O–H. Sie unterscheiden sich voneinander dadurch, daß bei den Basen die Bindung zwischen Metall und Sauerstoff, bei den Säuren die zwischen Sauerstoff und Wasserstoff polar werden kann. Von den Säuren

* W. Kossel, Ann. d. Phys. 49, 229, 1916.
** R. Samuel, l. c.

wissen wir auch, daß im wasserfreien Zustand beide Bindungen unpolar sind. Der Übergang von der unpolaren zur polaren Bindung, der die basische bzw. saure Natur des Stoffes hervorruft, tritt erst in der Lösung ein, d. h. wenn die Elektronenaffinität des Sauerstoffs von den Zusatzkräften unterstützt wird. Auch dieser Umschlag der Bindungsart muß also geeignet sein, die in dieser Arbeit gemachte Voraussetzung zu prüfen. Wir müssen annehmen, daß die Verbindungen Me–O–H dann Basen sind, wenn die mittlere Ionisierungsspannung des Metalls kleiner ist als die des Wasserstoffs, und daß sie Säuren werden, wenn sie größer ist. Das Sauerstoffatom kann ja, wie oben diskutiert wurde, im allgemeinen nur eine seiner beiden Bindungen polar machen, und man kann von vornherein annehmen, daß das diejenige sein wird, der die geringere Ionisierungsspannung entgegenwirkt. Ist die mittlere Ionisierungsspannung des Metalls annähernd gleich der des Wasserstoffs, dann ist ein amphoterer Charakter zu erwarten. Allerdings ist vorauszusehen, daß die Grenze zwischen diesen verschiedenen Eigenschaften bedeutend unschärfer sein wird, als in den anderen behandelten Fällen. Schon in der Schmelze konnten die Zusatzkräfte für die einzelnen Reihen nicht als gleich groß angesetzt werden, obwohl es sich dort nur um Wechselwirkungen gleichartiger Moleküle handelte. In den Lösungen kommen noch verschiedene Möglichkeiten zu Assoziationen hinzu, wodurch das Bild weiter verwischt wird.

In den Tabellen 10a und 10b sind die Verbindungen MeOH zusammengestellt und dabei mit den Buchstaben b, a, s der basische, amphotere oder saure Charakter der Lösung angegeben. Die ausgezogene Trennungslinie zeigt die Grenze zwischen basisch und amphoter, die strichpunktierte zwischen amphoter und sauer. In der ersten Reihe liegt der Übergang zwischen amphoter und basisch zwischen H und Li, d. h. zwischen den Ionisierungsspannungen 13,5 und 5,4, in der zweiten Reihe zwischen Be und Mg, also zwischen 13,8 und 11,3 Volt. Die Ionierungsspannung des Wasserstoffs fällt genau zwischen die beiden zuletzt genannten Zahlen. Entsprechend liegt die Trennung zwischen sauren und amphoteren Eigenschaften zwischen B und Al mit 23,4 bzw. 17,5 V. In der vierten Reihe erreicht erst das Sn eine mittlere Ionisierungsspannung von etwa 20 Volt, die mit der des B vergleichbar ist, und daher ist die Trennungslinie in dieser Reihe auch erst hinter dem Sn zu finden. Noch deutlicher wird die maßgebende Stellung, die der Ionisierungsspannung des Wasserstoffs bei diesem Vergleich zukommt, wenn man die Trennungslinie innerhalb der einzelnen Perioden betrachtet. Li mit 5,4 liefert eine Base, Be mit 13,8 reagiert amphoter, B mit 25,4 ist eine Säure. Ebenso finden wir Mg mit 11,3 als basisch, Al mit

Tabelle 10a. Säuren und Basen (b = basisch, a = amphoter, s = sauer).

HOH a	LiOH b	NaOH b	KOH b	RbOH b	CsOH b
	$Be(OH)_2$ a	$Mg(OH)_2$ b	$Ca(OH)_2$ b	$Sr(OH)_2$ b	$Ba(OH)_2$ b
	$B(OH)_3$ s	$Al(OH)_3$ a	$Ga(OH)_3$ a	$In(OH)_3$ a	$Tl(OH)_3$ a
	$C(OH)_4$ s	$Si(OH)_4$ s	$Ge(OH)_4$ s	$Sn(OH)_4$ s	$Pb(OH)_4$ a
	$N(OH)_3$ s	$P(OH)_3$ s	$As(OH)_3$ s	$Sb(OH)_3$ s	$Bi(OH)_3$ a

Tabelle 10b. Säuren und Basen (b, a, s wie in Tabelle 10a).

CuOH b	AgOH b	AuOH
$Zn(OH)_2$ a	$Cd(OH)_2$ b	$Hg(OH)_2$

17,5 als amphoter, Si mit 25,2 als sauer und entsprechende Verhältnisse in den anderen Perioden. Würde man bei den Elementen der fünften Reihe die fünfwertigen Verbindungen statt der dreiwertigen zum Vergleich heranziehen können, so dürfte die Grenze zwischen amphoterer und saurer Eigenschaft zwischen $Pb(OH)_4$ und $Bi(OH)_5$ verlaufen. Die Anomalie, die gelegentlich bei In auftrat, macht sich hier nicht bemerkbar, wohl wieder deshalb, weil bei diesem Umschlag der Bindungsart nicht wie früher die Elektronenaffinität des Cl in Betracht kommt, sondern nur der erheblich geringere Rest, der dem Sauerstoff noch übrigbleibt, nachdem er bereits ein anderes Elektron beansprucht hat. Jedenfalls aber bestätigt auch dieser Befund die Folgerungen, die wir am Eingang dieses Abschnittes aus unserer Voraussetzung gezogen haben.

10. Niedere Valenzstufen. Auf Grund der Tatsache, daß die Valenzelektronen zahlreicher Atome in bestimmten energetisch unterschiedenen Untergruppen angeordnet sind, treten diese in mehreren Valenzstufen auf. Bisher haben wir Verbindungen der maximalen Wertigkeitsstufe betrachtet. Wenden wir uns nun den niederen Stufen zu, so kann man

voraussehen, daß deren Verbindungen polarer gebaut sein müssen als die der höheren Oxydationsstufen des gleichen Atoms. Demzufolge müssen sich auch Fälle finden, bei denen die niedere Stufe ein polares Molekül, die höhere ein unpolares bildet. Der Grund dafür liegt darin, daß zu dem Wert der mittleren Ionisierungsspannung die höheren Ionisierungsspannungen erheblich mehr beitragen als die niederen. Wählt man für die verschiedenen Wertigkeitsstufen den gleichen negativen Partner und die gleichen äußeren Bedingungen, so steigt daher die mittlere Ionisierungsspannung beim Übergang von der niederen zur höheren Valenzzahl erheblich schneller an als die Elektronenaffinität und die Zusatzkräfte. Die Richtigkeit dieser Überlegungen beweist die folgende Tabelle 11. Schon in dieser kurzen und leicht zu vermehrenden Zusammenstellung zeigen die Verbindungen der niederen Valenzstufe stets ein polareres Verhalten. In qualitativer Hinsicht zeigt das die Hydrolyse, die bei ihnen stets schwächer als bei den Verbindungen der höheren Oxydationsstufe auftritt, genauer wird das durch die höheren Zahlen des Leitvermögens belegt sowie dadurch, daß die Stoffe der niederen Oxydationsstufe erst bei höheren Temperaturen sieden.

Tabelle 11. Niedere Valenzstufen.

Element und Wertigkeit	Mittlere Ionisierungsspannung	Chlorid		
		Siedepunkt °C	Äquiv. Leitf. b. Fp.*	Hydrolyse**
In^{+}	5,76	—	130	—
In^{+++}	16,8	—	17	+
Tl^{+}	6,08	806	46,5	—
Tl^{+++}	~ 18	(100)	Nichtleiter	+
Sn^{++}	11	605	21,9	+
Sn^{4+}	23,1	113	Nichtleiter	++
Pb^{++}	10,8	954	40,7	—
Pb^{4+}	~ 24	(105 zers.)	$\leq 2 \cdot 10^{-5}$	++

11. Verschiedene Säuren des gleichen Zentralatoms. Schließlich seien die Betrachtungen noch auf den Vergleich verschiedener Säuren des gleichen Zentralatoms angewandt. Hierbei sind zwei ganz verschiedene Erscheinungen zu unterscheiden. Einmal betrachten wir eine Reihe von Fällen, bei denen das Zentralatom verschiedene Wertigkeitsstufen annimmt. Später werden wir auf andere Fälle übergehen, bei

* W. Biltz und W. Klemm, l. c.

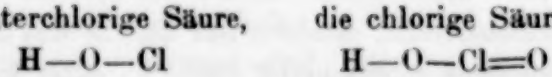
** — hydrolysiert nicht, + hydrolysiert, ++ hydrolysiert stark.

denen das Zentralatom verschiedene Säuren bildet, während seine Valenzzahl erhalten bleibt. Betrachtet man* etwa

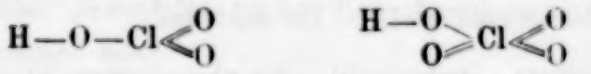
die schweflige Säure und die Schwefelsäure

oder

die unterchlorige Säure, die chlorige Säure,



die Chlorsäure und die Überchlorsäure,

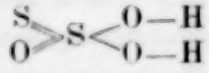


so sieht man, daß die Zentralatome nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar sind. Es handelt sich einmal um den vierwertigen Schwefel, das andere Mal um den sechswertigen Schwefel, und ebenso um das ein-, drei-, fünf- und siebenwertige Chlor. Auch wenn die mittlere Ionisierungsspannung im einzelnen nicht bekannt ist, so kann man sagen, daß sie in diesen Reihen ansteigen muß. Andererseits wird bei dem Übergang zu der höheren Wertigkeitsstufe Energie durch die Elektronenaffinität des neu hinzutretenden Sauerstoffs zugeführt. Diese ist nun immerhin merklich; wie wir in Abschnitt 7 sahen, reichte sie bei den Kristallen aus, um z. B. beim MgO freie O^{--}-Ionen zu bilden. Die mittlere Ionisierungsspannung der höheren Wertigkeitsstufen des S und Cl werden zwar erheblich über der des Mg von 11,3 Volt liegen, aber weil aus diesem Grunde hier nicht die Ablösung, sondern nur die Beanspruchung der nunmehr aktiv werdenden Elektronen des Zentralatoms eintritt, darf man annehmen, daß bei diesem Vorgang nicht die gesamte Elektronenaffinität des Sauerstoffs verbraucht wird. Im ganzen also ergibt sich, daß sowohl die mittlere Ionisierungsspannung wie auch die Summe der Elektronenaffinitäten der negativen Partner bei dem Übergang zu den sauerstoffreicheren Säuren ansteigen, aber der Anstieg der Ionisierungsspannung dürfte langsamer erfolgen als der der Elektronenaffinitäten. Deswegen muß es den gleichzeitig an Wasserstoff gebundenen Sauerstoffatomen bei den sauerstoffreicheren Säuren leichter möglich sein, den Übergang zur polaren Bindung zu vollziehen. In der Tat sind die sauerstoffreicheren Säuren auch die

* Wir benutzen hier die Hauptvalenzformeln. Die Berechtigung dieser Schreibweise gegenüber der Auffassung der Säuren als Komplexe ist vom Standpunkt der Atomphysik in der letzten Zeit öfters diskutiert worden (vgl. z. B. H. Lessheim, Jul. Meyer und R. Samuel, ZS. f. Phys. **43**, 199, 1927, ZS. f. anorg. Chem. **165**, 253, 1927). Wir kommen darauf noch in einer späteren Arbeit zurück.

stärkeren. Vergleicht man aber zum Beispiel die schweflige Säure nicht mit der Schwefelsäure, sondern mit der

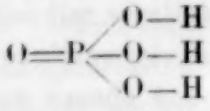
Thioschwefelsäure,

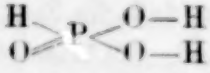


so findet man, daß diese letzte, bei der die gesamte Elektronenaffinität nicht um die des Sauerstoffs, sondern nur um die des Schwefels vermehrt wurde, einen bedeutend schwächeren Säurecharakter hat.

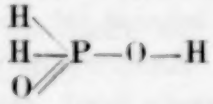
Ganz anders liegt das Verhältnis bei den drei Phosphorsäuren, die wir nunmehr betrachten wollen. Es sind das

die Phosphorsäure (dreibasisch), die phosphorige Säure (zweibasisch)





und die unterphosphorige Säure (einbasisch).



Hier bleibt die Wertigkeit des Zentralatoms erhalten. Der Unterschied zwischen den Säuren besteht darin, daß bei den sauerstoffarmen Säuren Wasserstoffatome direkt an den Phosphor gebunden werden. Der Phosphor besitzt im ganzen fünf Außenelektronen, es fehlen ihm also drei zur Achterschale, er kann deshalb etwa im Calciumphosphid als dreifach negativer Partner auftreten. Der fünfwertige Phosphor aber ist stets der positive Partner eines Moleküls, wobei alle fünf Elektronen von anderen Atomen beansprucht sind. Der Ersatz von OH-Gruppen durch direkt an Phosphor gebundene H-Atome kann daher nur bedeuten, daß diese, in gleicher Weise wie vorher die OH-Gruppen selbst, negative Partner der Moleküle sind. Die Erfahrungstatsache, daß in diesem Falle die sauerstoffreicheren Säuren die schwächeren sind, bedeutet also, daß die Elektronenaffinität des negativ fungierenden H größer ist als die der OH-Gruppe. Es besteht zurzeit keine Möglichkeit, dieses recht plausible Resultat in anderer Weise nachzuprüfen, und wir müssen uns beschränken, darauf hinzuweisen, daß es im Einklang damit steht, daß die Elektronenaffinität von zwei H-Atomen erheblich größer als die eines doppelt negativen Sauerstoffs ist.

12. Pseudoelektrolyte. Nachdem sich gezeigt hat, daß für den Übergang von der unpolaren Bindung zur polaren sehr einfache Gesetzmäßigkeiten gelten, kann man diesen Umschlag der Bindungsart mit einiger Sicherheit zur Erklärung und Darstellung gewisser chemischer

Prozesse heranziehen. Hier sei nur die von Hantzsch* aufgestellte Theorie der Pseudoelektrolyte besprochen.

Hantzsch betrachtet die Veränderung der Kurve der Absorptionskoeffizienten einer Verbindung bei Substitution mit verschiedenen Substituenten und findet dabei solche Vorgänge, die das Spektrum wesentlich ändern, und solche, die sich optisch kaum bemerken lassen. Wir glauben, daß diese Resultate ganz wesentlich von dem Übergang der einen Bindungsart zur anderen bestimmt sind. Die Einteilung in echte und Pseudoform ist also vornehmlich eine Einteilung in polar und unpolar gebundene Moleküle. Jedenfalls reicht diese Annahme zur Deutung der Ergebnisse vollkommen aus.

Wir wollen nur solche Fälle betrachten, bei denen der eintretende Substituent an sich keine Veränderung des Absorptionsspektrums bewirkt. Dann muß eine Veränderung des Spektrums durch eine Veränderung der Bindungsart bewirkt sein.

Wir greifen aus den Resultaten von Hantzsch einige typische Fälle heraus:

1. Essigsäure und ihre Ester

$$CH_3-C\begin{matrix}=O\\ -O-H\end{matrix} \quad \text{und} \quad CH_3-C\begin{matrix}=O\\ -O-C_2H_5\end{matrix}$$

zeigen in Lösung annähernd den gleichen Verlauf der Kurve des Absorptionskoeffizienten. Dagegen zeigen:

2. Essigsäure und Natriumacetat

$$CH_3-C\begin{matrix}=O\\ -O-H\end{matrix} \quad \text{und} \quad CH_3-C\begin{matrix}=O\\ -O-Na\end{matrix}$$

einen verschiedenen Verlauf.

Genau umgekehrt liegen die Verhältnisse aber, wenn man von der Essigsäure zur Trichloressigsäure übergeht:

3. Trichloressigsäure und ihre Ester

$$CCl_3-C\begin{matrix}=O\\ -O-H\end{matrix} \quad \text{und} \quad CCl_3-C\begin{matrix}=O\\ -O-C_2H_5\end{matrix}$$

zeigen einen verschiedenen Verlauf der Kurve,

4. während Säure und Salz

$$CCl_3-C\begin{matrix}=O\\ -O-H\end{matrix} \quad \text{und} \quad CCl_3-C\begin{matrix}=O\\ -O-Na\end{matrix}$$

einen gleichen aufweisen.

---

* Vgl. Zusammenfassung A. Hantzsch, ZS. f. Elektrochem. **29**, 221, 1923.

Die Erklärung dafür scheint lediglich der Übergang von unpolarer zu polarer Bindung zu sein.

1. Gemäß seiner ziemlich hohen Ionisierungsspannung steht das H-Atom an der Grenze zwischen polarer und unpolarer Bindung. Da hier nur die kleine Elektronenaffinität des Sauerstoffs wirkt, ist die Bindung zwischen Acetatrest und H unpolar, was ja auch daraus hervorgeht, daß selbst in wässeriger Lösung die Essigsäure nur sehr wenig in Ionen dissoziiert ist. Die Bindung im Essigsäureäthylester ist gleichfalls unpolar, da hier ja anstatt der des H-Atoms die noch sehr viel höhere mittlere Ionisierungsspannung des C^{4+} aufzubringen ist. Die Bindungen in dem Beispiel 1 sind beide unpolar, infolgedessen ist auch die Absorptionskurve beider Verbindungen annähernd gleich.

2. Wird jedoch das H-Atom durch das Na-Atom mit seiner viel kleineren Ionisierungsspannung ersetzt, so wird die Bindung polar, das Valenzelektron des Na wird abgelöst. In diesem Falle wird also die Essigsäure mit dem freien Acetatanion CH_3COO' verglichen. Die Kurven sind daher unähnlich.

3. Ersetzt man dreimal die Elektronenaffinität des H durch die größere des Cl, so nähert sich das ganze Molekül mehr dem polaren Charakter. In der Trichloressigsäure steht also zur Beanspruchung des H-Atoms eine größere Elektronenaffinität zur Verfügung, weil die vom O-Atom gelieferte Energie zu einem geringeren Teil von dem benachbarten C beansprucht wird. In Lösung ist also das Gleichgewicht zugunsten der polaren Form verschoben. Die Acidität der Trichloressigsäure ist bedeutend größer als die der Essigsäure, sie fällt in die Größenordnung der der Salzsäure. Wird jedoch im Ester das H-Atom durch das C-Atom mit seiner hohen mittleren Ionisierungsspannung ersetzt, so können keine Ionen gebildet werden, es bleibt bei der unpolaren Bindung. Bei der Trichloressigsäure bedeutet also im Gegensatz zur Essigsäure der Vergleich von Säure und Ester einen Vergleich zwischen einem polaren und einem unpolaren Molekül. Sie sind optisch unähnlich, weil in Wirklichkeit der Ester nicht mit dem Säuremolekül, sondern mit dem freien Anion verglichen wird.

4. Wird dagegen in der Trichloressigsäure das H durch das Na ersetzt, so kann sich im wesentlichen nichts mehr ändern: beide Verbindungen sind polar gebunden, die Spektren sind also ähnlich.

Ausführlicher kann auf die Ergebnisse von Hantzsch an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Eine genaue Analyse zeigt stets, daß obige Darstellung die Resultate erschöpfend wiedergibt.

Diese Darstellung unterscheidet sich von der Theorie von Hantzsch, besonders in ihrer letzten Form*, nicht allzu stark, zeigt aber doch einige Unterschiede. Es brauchen hier keine chemischen Prozesse zur Erklärung herangezogen werden. Die Konkurrenz zwischen Elektronenaffinität und Zusatzkräften einerseits und der Ionisierungsarbeit andererseits genügt, um in allen Fällen die beobachteten Tatsachen zu erklären. Es hat sich in der letzten Zeit auch gezeigt, daß, etwa in einem Anion $Me < \begin{matrix} O' \\ O \end{matrix}$ dem geladenen O-Atom ein ganz anderer konstanter Wert der Atomrefraktion zukommt als dem, bei dem beide Bindungen unpolar sind**. Wir möchten glauben, daß damit bewiesen ist, daß man in einem zusammengesetzten Anion den Ort der Ladung des überzähligen Elektrons angeben kann. Dann steht aber das abdissoziierte H-Atom nicht mehr zu mehreren O-Atomen in gleicher Weise in Beziehung, nur eines von ihnen hat seine Ladung übernommen. Es handelt sich also nicht um Komplexe, sondern immer um gleichartige Hauptvalenzverbindungen, nur daß die eine Bindung je nach der mittleren Ionisierungsspannung des positiven Partners gelegentlich in die polare umschlägt.

13. Zusammenfassung. Eine Zusammenfassung des hier Vorgetragenen kann grundsätzlich in einer graphischen Darstellung erfolgen, von der Fig. 3 den ersten Teil enthält. In dieser graphischen Darstellung ist die mittlere Ionisierungsspannung der Zentralatome als Funktion der Ordnungszahl aufgetragen. Dann kann man die Grenze für den Umschlag von der unpolaren zur polaren Bindung stets als eine Parallele zur Abszisse eintragen, wobei der Abstand von der Abszisse selbst die definierte mittlere Ionisierungsspannung angibt, bei der dieser Umschlag erfolgt. Das ist jedoch nur möglich, weil die Fig. 3 sich auf die ein- und zweiwertigen Elemente beschränkt, wo die Zusatzkräfte noch als ungefähr gleich groß angesetzt werden dürfen. Die vollständige Figur könnte in der gleichen Weise gezeichnet werden, wenn die Zusatzkräfte zahlenmäßig bekannt wären. Dann könnte man eine neue Bezugsgröße einführen, indem man die mittlere Ionisierungsspannung um einen mit den Zusatzkräften variierenden Faktor reduziert. Die Lage der Grenze verschiebt sich einmal mit der Größe der Elektronenaffinität des Partners und zweitens mit der Größe der Zusatzkräfte. Man kann daher den Gedankengang dieser Arbeit in folgenden Sätzen zusammenfassen:

---

* A. Hantzsch, ZS. f. phys. Chem. **134**, 406, 1928.

** R. Samuel, ZS. f. Phys. **49**, 95, 1928.

1. Der Umschlag der Bindungsart hängt ab von der Verschiebung des Gleichgewichts zwischen den Kräften, die auf die Valenzelektronen wirken. Die mittlere Ionisierungsspannung bestimmt die Kraft, die die Bindung zu verhindern sucht. Die Elektronenaffinität bestimmt die Kraft, die das Valenzelektron im isolierten Molekül mehr oder weniger aus der Wirkungssphäre des Kerns des positiven Partners entfernt. Unter realen Bedingungen wird sie durch äußere Zusatzkräfte unterstützt.

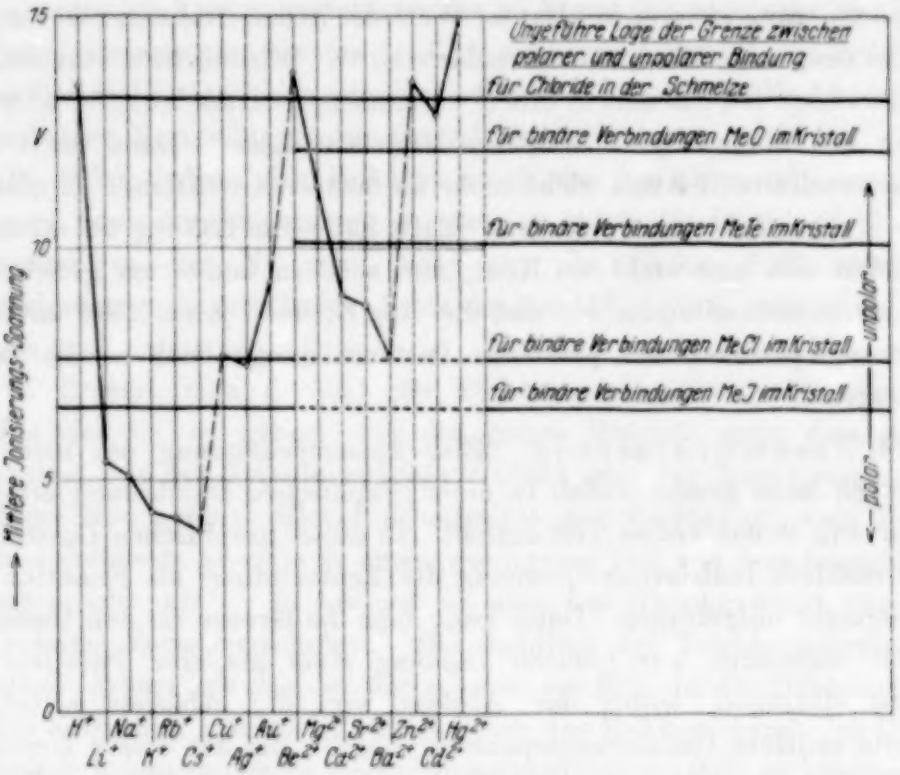


Fig. 3. Grenzen der unpolaren und polaren Bindung.

2. Weil diese Zusatzkräfte bei diesen Vorgängen eine Rolle spielen, und weil sie je nach dem Zustand des betrachteten Systems verschieden sind, müssen die äußeren Bedingungen mit berücksichtigt werden. Man kann daher nicht von unpolaren und polaren Molekülen sprechen, sondern nur von Bindungen, die zwar bei manchen Molekülen mit sehr hohen oder sehr niederen Werten der mittleren Ionisierungsspannung immer denselben Charakter haben, bei anderen aber je nach den Bedingungen variieren.

3. Dadurch erklärt es sich, daß Beobachtungen, die unter verschiedenen äußeren Bedingungen gemacht wurden — etwa im Gaszustand

und in der Schmelze — zu verschiedenen Resultaten führen. In Wirklichkeit aber besteht zwischen der polaren Bindung und der ionogenen Bindung der Salze kein Unterschied. Die polare Bindung beruht nicht mehr auf einer elektrodynamischen Wechselwirkung von Elektronen, sondern im wesentlichen auf der rein elektrostatischen Anziehung der Ionen. Sie ist deshalb schwach; das Molekül kann nur im Gaszustand als solches bestehen bleiben und wird in Ionen zerlegt, sobald irgendwelche nennenswerten Zusatzkräfte hinzutreten.

4. Über die Größe der Zusatzkräfte kann in diesem Augenblick noch nicht viel ausgesagt werden. Aus den Beobachtungen geht hervor, daß z. B. AgCl im Gaszustand unpolar gebunden ist und im Kristall polar. Andererseits ist AgJ unpolar im Gaszustand und im Kristall und polar in der Schmelze. Daraus ergibt sich als Reihenfolge der Größe der Zusatzkräfte, daß diese vom gasförmigen über den festen zum flüssigen Aggregatzustand ansteigen. Da z. B. Chlorwasserstoff in allen drei Aggregatzuständen unpolar gebunden ist, aber polar in wässeriger Lösung, so müssen deren Zusatzkräfte noch größer als die der Schmelze sein. Allerdings ist es fraglich, ob dieser Schluß allgemeingültig ist, da gerade in diesem Beispiel die besonders große Hydratationswärme des H^+-Ions berücksichtigt werden muß. Diese Betrachtung des Umschlags der Bindungsart ergibt also nicht eine scharfe Grenze zwischen den verschiedenen Zuständen, wie sie etwa bei der ganz anderen Problemstellung der Thermochemie auftritt. Außerdem scheinen die Zusatzkräfte mit der Wertigkeit der Atome zu wachsen.

Wir haben in der vorliegenden Arbeit eine Reihe von Erscheinungen betrachtet und für die dabei auftretenden Eigenschaftssprünge den Umschlag der Bindungsart verantwortlich gemacht, da sich der Zusammenhang mit der mittleren Ionisierungsspannung stets aufzeigen ließ. Es lassen sich in diesem Sinne natürlich auch andere Eigenschaften betrachten, deren Behandlung hier zu weit führen würde. Am Anfang dieser Arbeit haben wir uns der Meinung angeschlossen, daß ein kontinuierlicher Übergang zwischen polarer und unpolarer Bindung besteht. Es mag deshalb verwunderlich erscheinen, daß überhaupt so ausgesprochene Eigenschaftssprünge auftreten können. Betrachten wir jedoch den Vorgang noch einmal modellmäßig, so scheint dieser Widerspruch zu schwinden. Auf das Valenzelektron eines Atoms möge eine Elektronenaffinität wirken, die stetig anwächst. Dann wird der Einfluß des positiven Partners auf das Elektron sich ständig verringern, der des negativen sich stetig

vergrößern. Zwar sind beide Einwirkungen dauernd vorhanden, auch nach der vollkommenen Ablösung des Elektrons wird z. B. der negative Partner durch das positive Ion polarisiert. Es läßt sich aber ein prinzipieller Einschnitt aufzeigen. Die Einwirkung des negativen Partners muß einmal so groß werden, daß das Elektron bei dem Auseinanderführen der beiden Kerne nun nicht mehr bei dem positiven, sondern bei dem negativen Partner verbleibt. Es existiert also eine theoretisch scharf zu definierende Grenze, die den Umschlag der Bindungsart bezeichnet, obwohl ein stetiger Übergang zwischen den Extremfällen der Bindung vorhanden ist.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit des geschmolzenen Siliciums.

Von **F. Lauster** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1929.)

Die Versuche bilden eine weitere Stütze für die Vermutung, daß das geschmolzene Silicium nicht als Halbleiter zu betrachten ist. Aus ihnen läßt sich fernerhin ein Verfahren der Temperaturregelung herleiten.

Das geschmolzene Silicium wird auf Grund seiner elektrischen Eigenschaften bisher zu den variablen Leitern gezählt. Nach Untersuchungen von Koenigsberger und Schilling* weist die Temperaturabhängigkeit seines elektrischen Widerstandes ein Verhalten auf, das

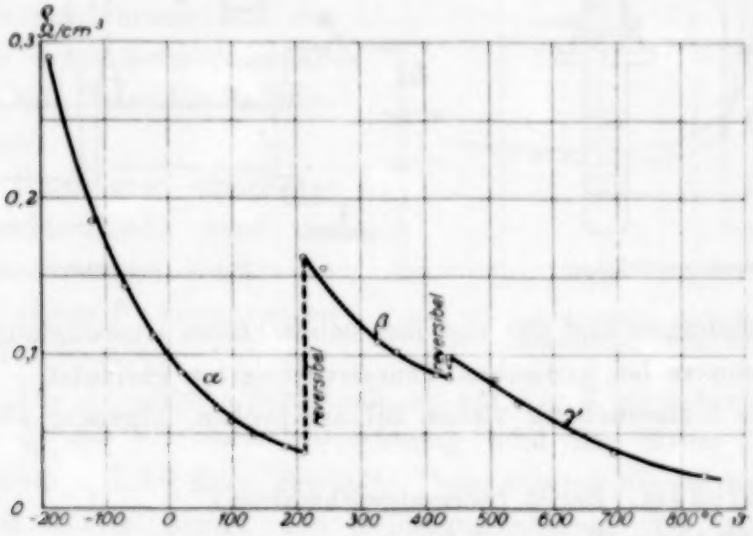


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von geschmolzenem Silicium.

wesentlich von demjenigen der reinen Metalle abweicht. Die in der Fig. 1 dargestellten Ergebnisse veranlassen die genannten Verfasser zu dem Schlusse, daß das Silicium zu den Halbleitern zu zählen sei, da sein Widerstand mit steigender Temperatur einen Minimalwert durchläuft, der dadurch zustande kommt, daß einerseits bei zunehmender Temperatur die Elektronenzahl durch Abdissoziieren von den Metallatomen wächst und gleichzeitig die freie Weglänge der Elektronen abnimmt.

* Ann. d. Phys. **32**, 179—230, 1910.

Diese Theorie ist bisher nicht unwidersprochen geblieben*. Es wird sogar neuerdings vermutet, daß das Silicium zu den wahren metallischen Leitern zu zählen ist. Vorliegende Untersuchung stellt sich die Aufgabe, zur Klärung dieser strittigen Frage durch eingehendes Studium der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes beizutragen. Das besondere Augenmerk ist auf das Auftreten des von Koenigsberger

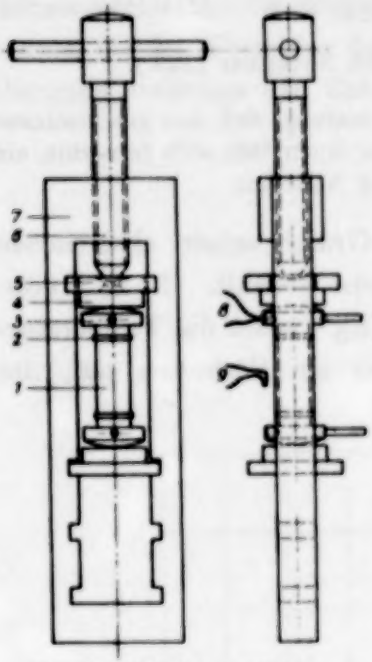


Fig. 2. Einspannvorrichtung.

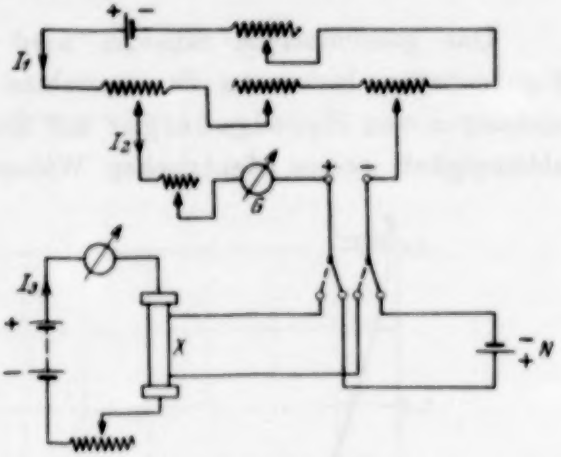


Fig. 3. Schaltbild.

erkannten Minimums und der von ihm beobachteten Unstetigkeiten in der Widerstandskurve bei kritischen Temperaturwerten gerichtet.

Für die Untersuchung stehen Siliciumproben folgender Firmen zur Verfügung:

1. Kahlbaum, Berlin (normalgeschmolzen),
2. Biermanns, Hannover (normalgeschmolzen),
3. Heraeus, Hanau (vakuumgeschmolzen).

Aus den größten Gußstücken werden quadratische Stäbe von 1 cm^2 Querschnitt und bis zu 12 cm Länge mit einer Diamantsäge herausgesägt. Die beiden erstgenannten Fabrikate zeigen beträchtliche Lunkerbildung, die bei der Herstellung der Stäbe zeitweilig dazu führt, daß ein Stab an einer besonders geschwächten Stelle durchbricht. Im übrigen bietet die Herstellungsweise jedoch keine Schwierigkeiten. Das vakuumgeschmolzene Material ist porenfrei und grobkristalliner als die normalen Proben.

* Siehe B. Gudden, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **3**, 141—143, 1924.

Derartig erhaltene Siliciumstäbe werden in eine Einspannvorrichtung eingebaut, die in Fig. 2 dargestellt ist. Sie besteht aus einem eisernen Rahmen (7), in den zwei Druckplatten (5) eingelegt werden können. Zwischen diesen beiden Platten wird der zu untersuchende Probekörper (1) mittels einer Druckschraube (6) eingespannt. Er ist durch zwei Steatitzwischenlagen (4) von dem eisernen Rahmen isoliert. Die Stromzuleitung zu dem Siliciumstab erfolgt über zwei Messingscheiben (3), die zur Wahrung eines guten Kontakts auf die Stirnseiten des Stabes aufgeschliffen sind. Weiterhin sind zwei Spannungssonden (2) in definiertem Abstand voneinander auf das Siliciumstück federnd aufgebracht. Die beschriebene Vorrichtung kann in einen elektrischen Ofen mit möglichst gleichmäßiger Temperaturverteilung versenkt werden. Die Temperaturmessung erfolgt durch Thermoelemente, von denen sich das eine (8) in einer Bohrung der oberen Stromzuführung und das andere (9) in nächster Nachbarschaft des Siliciumstabes freihängend befindet.

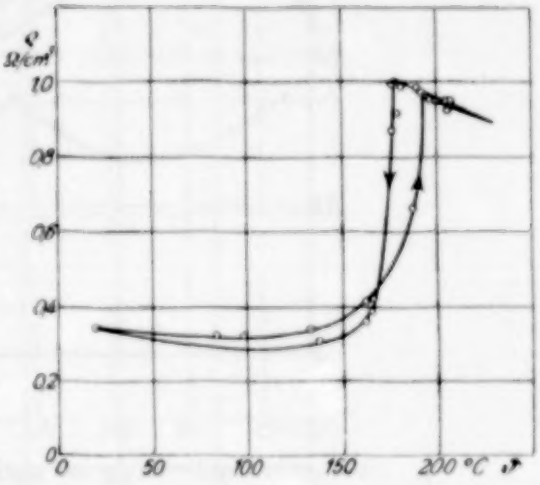


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Probe Kahlbaum.

Zur Umgehung sämtlicher Übergangswiderstände wird die Spannungsmessung an den Sonden nach der üblichen Feussnerschen Kompensationsmethode vorgenommen. Die zugehörige Schaltung ist aus Fig. 3 zu entnehmen. Zur Erleichterung der Widerstandsberechnung wird der Strom $J_1 = 1$ mA und der Strom $J_3 = 1$ Amp. gewählt. Dann ergeben die am Kompensator abgelesenen Werte direkt den Widerstandsbetrag des abgegriffenen Leiterstückes.

Die in analoger Weise an den drei verschiedenen Fabrikaten durchgeführten Messungen ergeben Kurven der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes, die wesentlich voneinander abweichen. Die Fig. 4, 5 und 6 stellen die erhaltenen Ergebnisse dar.

Sie zeigen durchweg das Durchlaufen eines Minimums, ein schwaches zweites Minimum und schließlich eine definitive Abnahme des Widerstandes mit steigender Temperatur. Bei der Kahlbaumprobe konnte leider nur das erste Minimum erfaßt werden, doch ist nach dem von Koenigsberger veröffentlichten, in Fig. 1 dargestellten Kurvenverlauf auch hier

ein zweites Minimum zu erwarten. Ergänzend zu den Koenigsbergerschen Messungen zeigen die vorliegenden Ergebnisse, daß die Widerstandszunahme stets stetig verläuft, selbst wenn sie auch nur auf einen geringen Temperaturbereich begrenzt ist. Der beobachtete Effekt darf somit nicht als ein unstetiger Sprung des Widerstandes bezeichnet werden. Die Messungen zeigen weiterhin, daß die Widerstandsänderung reversibel verläuft. Die ersichtliche Schleifenbildung ist auf allzu stark lokalisierte Temperaturmessung zurückzuführen.

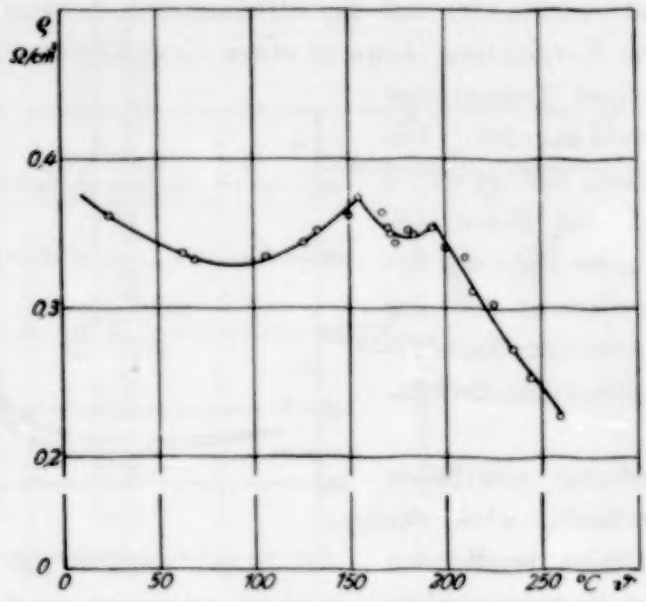


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Probe Biermanns.

Zum erleichterten Vergleich der Ergebnisse an den drei Siliciumproben sind die Mittelwerte der diesbezüglichen Kurven in Fig. 7 nochmals zusammengestellt. Sie läßt besonders deutlich das kraß abweichende Verhalten des vakuumgeschmolzenen Siliciums erkennen. Bei ihm sind nicht allein die ausgesprochenen Minima zu vermissen, sondern auch Widerstandswerte festzustellen, die bei 20° C etwa ein Fünftel derjenigen der anderen Proben betragen.

Diese Ergebnisse stehen insofern im Gegensatz zu den Erfahrungen von Koenigsberger und Schilling, als die Unterschiede zwischen einzelnen Siliciumproben weit mehr als 10 bis 20% betragen und als die ausgeprägten Widerstandsänderungen auch nicht bei allen Proben eintreten. Der Fall ist sogar möglich, daß sich Teile desselben Fabrikats verschieden verhalten. Es ist wohl denkbar, daß Beimengungen von

Kohle oder Kieselsäure usw. im Sinne der früheren Untersuchungen keine nennenswerte Wandlung der charakteristischen Kurvenform nach Fig. 1 hervorbringen. Doch scheint nach den vorliegenden Ergebnissen an normal- und vakuumgeschmolzenem Material erwiesen, daß Gas- und Oxydhäute oder sonstige Verunreinigungen, die — wie die Proben 1 und 2 erkennen lassen — bisweilen das Material als ausgeprägte Ader durchziehen können, die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes nach Fig. 1 ergeben haben. Dagegen kann bei einem Fehlen der Häute der Kurven-

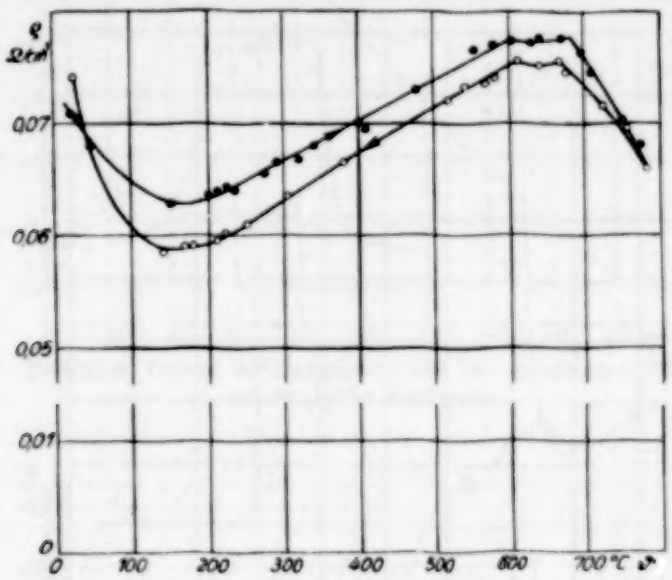


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Probe Heraeus.

typus restlos verwischt werden. Es ist zu erwarten, daß bei Silicium in Einkristallform der Charakter reinmetallischer Leitfähigkeit noch mehr zum Ausdruck kommen wird.

Mit den obigen Überlegungen steht auch die systematische Abnahme der Thermokraft mit verbesserter elektrischer Leitfähigkeit im Einklang, die an den untersuchten Proben beobachtet wird. Gegen Konstantan ergibt sich bei etwa 200° C eine Thermokraft von

etwa	600 μV/°C	für die Probe	Kahlbaum,
„	220 „	„ „	Biermanns,
„	110 „	„ „	Heraeus.

Wenn auch die bislang bekannte Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von geschmolzenem Silicium, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist, auf Grund vorstehender Erörterungen für die physikalische

Klärung der Frage: Metall oder Halbmetall, keinen eindeutigen Schluß zuläßt, so besitzt sie trotzdem eine gewisse technische Bedeutung, die nachstehend noch kurz gestreift sei. Falls es gelingt, Siliciummaterial ausfindig zu machen, daß in seinem Aufbau, seinen Beimengungen und eventuellen Oberflächen- und Grenzflächenschichten definierte Eigenschaften besitzt, so ist es denkbar, das Silicium auf Grund seiner ausgeprägten Widerstandsänderungen als temperaturempfindliches Organ auszubilden. Bei Überschreiten eines kritischen Temperaturwertes wird die

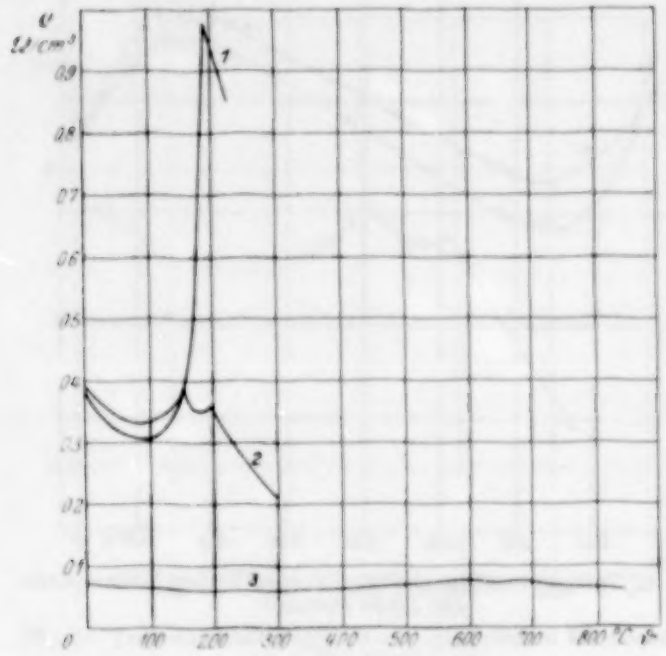


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes verschiedener Siliciumproben.
1. Kahlbaum (normalgeschmolzen),
2. Biermanns (normalgeschmolzen),
3. Heraeus (vakuumgeschmolzen).

eintretende Widerstandszunahme etwa indirekt über ein Relais oder auch direkt zur Steuerung der Energie eines Stromverbrauchers oder -erzeugers herangezogen werden können und diese vor übermäßiger Erwärmung schützen.

Die geplante Verwendung des Siliciums zur Energiesteuerung setzt voraus, daß der Effekt längs der beschriebenen Kennlinie reversibel verläuft. Der Beweis hierfür ist in den früheren Figuren bereits erbracht. Eine weitere Forderung besteht darin, daß der Effekt reproduzierbar ist; und schließlich muß der Effekt der Bedingung genügen, daß die beob-

achteten Widerstandsänderungen bei Über- und Unterschreiten des kritischen Temperaturwertes in kürzester Zeit vor sich gehen. Diese Frage findet ihre Beantwortung in der Fig. 8, die den zeitlichen Verlauf der Temperatur sowohl als auch des Widerstandes darstellt.

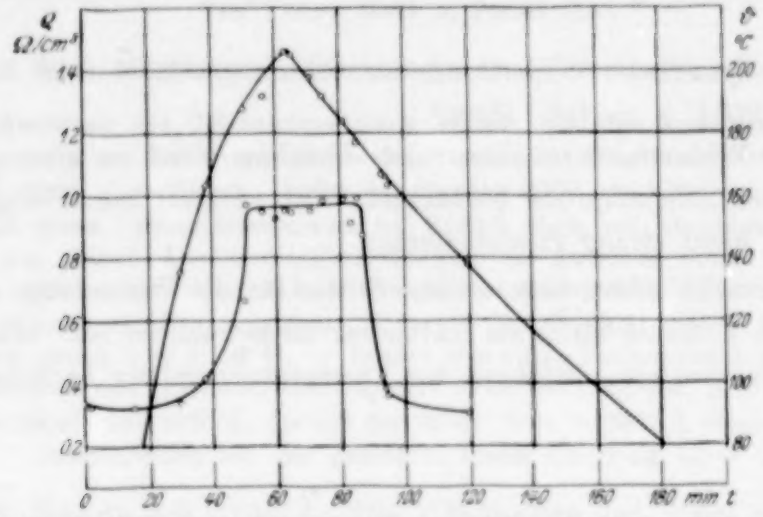


Fig. 8. Zeitlicher Verlauf der Temperatur und des spezifischen Widerstandes an der Probe Kahlbaum.

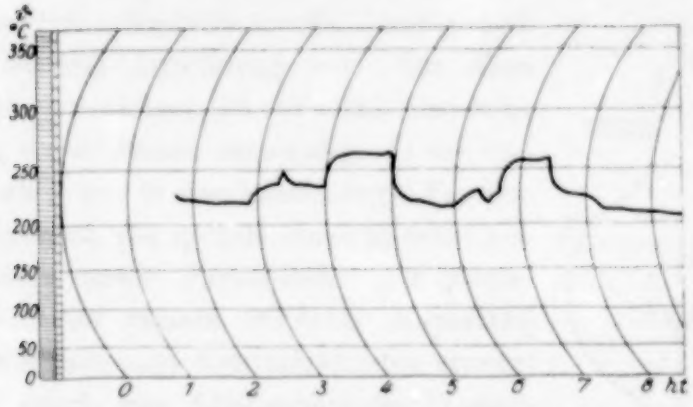


Fig. 9. Temperaturregelkurve.

Schaltet man z. B. ein Siliciumstück als sprunghaft veränderlichen Vorschaltwiderstand in Reihe mit der im Widerstand geeignet abgeglichenen Heizwicklung eines elektrischen Ofens, und bringt man das Siliciumstück gleichzeitig in diesen Ofen, so kann auf diese Weise eine kontaktlos verlaufende Energieregelung und damit auch eine Temperaturregelung erreicht werden. Fig. 9 stellt eine derartig erhaltene Temperaturregelkurve dar, die jedoch beweist, daß der ausgenutzte Effekt an dem verwendeten Probestück nicht immer reproduzierbar aufgetreten ist.

Zusammenfassung.

Versuche an Siliciumproben verschiedener Herkunft, insbesondere am vakuumgeschmolzenen Silicium ergeben:

1. Die bisher beobachteten, ausgeprägten Widerstandsänderungen bei kritischen Temperaturen sind keine allgemeine Eigenschaft des Siliciums.

2. Der spezifische Widerstand des vakuumgeschmolzenen Siliciums beträgt bei 20° C $\varrho = 0{,}07\ \Omega/\mathrm{cm}^3$.

3. Die Widerstandszunahme und -abnahme wird an einer normalgeschmolzenen Siliciumprobe beobachtet. Sie verläuft kurzfristig, reversibel, jedoch nicht streng reproduzierbar.

Die Versuche bilden eine weitere Stütze für die Vermutung, daß das geschmolzene Silicium nicht als Halbleiter zu betrachten ist. Aus ihnen läßt sich fernerhin ein Verfahren der Temperaturregelung herleiten.

Über die Struktur der CH-Bande 3143 Å und einer neuen NH-Bande 2530 Å.

Von **Takeo Hori** in Port-Arthur.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1929.)

Für die Anregung des CH-Bandensystems eignet sich eine kondensierte Funkenentladung zwischen Kohle- und Wolframelektroden in der Atmosphäre des Wasserstoffs bei etwa 10 cm Druck. Außer den Banden 3900 und 4300 Å tritt noch eine Bande mit einem Intensitätsmaximum bei 3143 Å stark auf, die bisher nur wenig bekannt ist. Durch Kombinationsbeziehungen, die zwischen diesen drei Banden bestehen, wird nachgewiesen, daß sie alle gleichen Endzustand $^2\Pi$ haben. Der Bande 3143 Å entspricht ein Übergangstypus $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$. Das Trägheitsmoment im $^2\Sigma$-Zustand ergibt sich gleich $1{,}94 \times 10^{-40}$. — Zündet man einen Funken durch eine Mischung von Wasserstoff und Stickstoff von ungefähr 10 cm Gesamtdruck, so erhält man eine schwache Bande bei 2530 Å, die mit der Bande 3360 — 3370 Å einem NH-Molekül zuzuschreiben ist. Sie gehört zu einem Übergang $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$.

CH-Bande bei 3143 Å. Die CH-Banden bei 3900 und 4300 Å wurden von Kratzer* eingehend untersucht und von Mulliken** vom neueren Standpunkt aus diskutiert. Für die Bande bei 3143 Å, die ursprünglich von Fortrat*** mitgeteilt wurde, liegt jedoch keine theoretische Aufklärung vor. Um diese Frage weiter zu verfolgen, ist vor allem eine reine Herstellung dieser Bande notwendig. In der vorliegenden Arbeit wurde eine kondensierte Funkenentladung benutzt, die mittels eines 40000 Volt-Transformators unter Parallelschaltung zweier Minosflaschen (im ganzen 8000 cm Kapazität) zwischen Wolfram- und Kohleelektroden erzeugt wurde und durch eine Atmosphäre des Wasserstoffs bei $7 \sim 10$ cm Druck überging (Fig. 1). Der Abstand zwischen den Elektroden war ungefähr 1 cm. Die Leuchtstelle wurde auf eine geringe Breite begrenzt und zeigte eine von H_α-Linie herrührende rötliche Farbe. Die genannten drei CH-Banden treten dabei stark hervor,

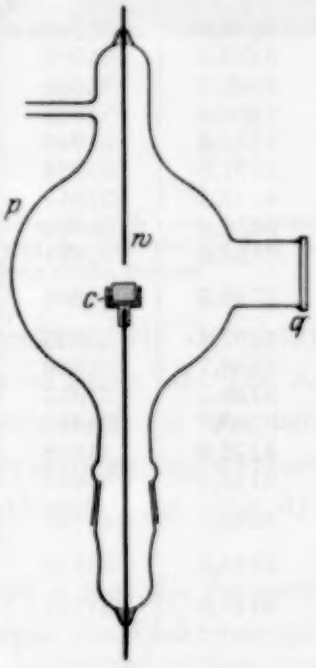


Fig. 1.
p: Pyrexglas von 1 Liter Inhalt. q: Quarzfenster. w: Wolframdraht. c: ein Stück Kohle.

* A. Kratzer, ZS. f. Phys. **23**, 298, 1924.
** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **30**, 781, 1927.
*** R. Fortrat, C. R. **178**, 1272, 1924.

Tabelle 1.

λ	ν	Zweig	I	λ	ν	Zweig	I
3086,4	32400	R*	26	3148,7	31759	R'	2
3086,8	32396	R	25			Q	28
3087,6	32387	R	24	3149,6	31750	P_2	2
3088,5	32378	R	23	3150,2	31744	P_1	2
3089,6	32366	R	22	3152,9	31717	P	3
3091,0	32352	R	21	3155,7	31689	P	4
3092,5	32336	R	20	3156,7***	31679		
3094,2	32318	R	19	3158,4	31662	P	5
3096,0	32299	R	18			Q'	11
3098,0	32279	R	17	3159,1	31654	Q'	12
3100,1	32257	R	16	3159,7	31648	Q'	13
3102,2	32235	R	15			P'	1
3104,5	32212	R	14	3160,5	31641	Q'	14
3106,8	32188	R	13	3161,1	31634	P	6
3109,2	52163	R	12			Q'	15
3111,7	32136	R	11	3162,2	31623	P'	2
3114,2	32111	R	10			Q'	16
3116,8	32084	R	9	3163,3	31613	Q'	17
3119,5	32057	R	8	3163,9	31607	P	7
3120,4	32047	R'	17	3164,6	31600	P'	3
3121,1	32040	R'	16			Q'	18
3122,2	32029	R	7	3165,9	31587	Q'	19
		R'	15	3166,6	31580	P	8
3123,4	32016	R'	14	3167,7	31569	P'	4
3124,9	32001	R	6	3169,3	31553	P	9
		R'	13	3170,4	31542	P'	5
3126,5	31985	R'	12	3171,9	31527	P	10
3127,6	31973	R	5	3173,3	31513	P'	6
3128,3	31966	R'	11	3174,6	31500	P	11
3130,0	31949	R'	10	3176,2	31484	P'	7
3130,3	31946	R	4	3177,2	31474	P	12
3131,9	31929	R'	9	3179,1	31455	P'	8
3133,2	31917	R	3	3179,8	31449	P	13
3134,2	31906	R'	8	3182,3	31424	P	14
3135,6	31891	R_2	2			P'	9
3136,2	31886	R_1	2	3184,9	31398	P	15
		R'	7			P'	10
3137,4	31873	R_2	1	3187,4	31373	P	16
3138,7	31860	R'	6	3188,3	31365	P'	11
3139,1	31857	R_1	1	3190,0	31348	P	17
3140,9	31838	R'	5	3191,3	31335	P'	12
3142,9	31818	Q_2	1	3192,6	31323	P	18
3143,4**	31813			3194,4	31305	P'	13
3145,7	31789	R'	3	3195,0	31299	P	19
		Q	25	3197,5	31274	P	20
3146,5	31781	Q	26			P'	14
3147,5	31771	P_1	1	3200,0	31250	P	21
		Q	27	3200,6	31244	P'	15

* R bedeutet ein enges Dublett (R_1, R_2); dasselbe gilt für Q und P.

** Intensitätsmaximum abschattiert nach Rot. Die berechneten Wellenzahlen derjenigen Linien, welche in diesem Maximum zusammenfallen, sind in Tabelle 3 eingetragen.

*** Sekundäres Intensitätsmaximum abschattiert nach Rot.

λ	ν	Zweig	l	λ	ν	Zweig	l
3202,7	31224	P	22	3214,8	31106	P'	19
3204,2	31209	P'	16	3218,6	31070	P'	20
3205,3	31199	P	23	3222,7	31029	P'	21
3207,5	31177	P'	17	3226,7	30992	P'	22
3210,9	31144	P'	18				

während das Wasserstoffviellinienspektrum sowie die Wolframlinien gänzlich zurücktreten.

Fig. 2 gibt ein Spektrogramm, welches mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen $E2$ aufgenommen wurde. Wegen der kleineren Dispersion war allerdings die Genauigkeit der Wellenlängenmessungen nicht groß. Sie genügte aber, um die Struktur der Bande 3143 Å festzulegen und die Molekülkonstanten zu bestimmen.

In der Tabelle 1 sind die Wellenlängen, die Wellenzahlen sowie die Rotationsquantenzahlen (l)* mit der Bezeichnung des Zweiges aufgeführt.

Fig. 2 (1,5 mal vergrößert).

Die Bande bei 3143 Å (P, Q, R) ist eine 0—0-Bande und die bei 3157 Å (P', Q', R') eine 1—1-Bande. Diese Deutung ist plausibel, denn bei einem Übergang, wobei sich der Kernabstand fast nicht ändert, erwartet man eine enge Franck und Condonsche Parabel.

Jeder Zweig hat anscheinend eine Dublettstruktur, wie sie wirklich in dem von Fortrat (l. c.) gegebenen Diagramm zu sehen ist. Die Aufspaltung derselben nimmt in der Nähe der Nullinie rasch zu, was schon auf unserer Platte wahrzunehmen ist. Die kurzwelligen (schwächeren) Komponenten sind in der folgenden graphischen Darstellung (Fig. 3) in gestrichelter Kurve gezeichnet.

Die Ähnlichkeit im Bau mit der Bande 3900 Å legt die Vermutung nahe, daß für die beiden Banden ein gleicher Typus des Elektronenüberganges vorliegt, der also als $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_i$-Übergang anzusetzen wäre. Die

* l in der Bezeichnungsweise von Wigner und Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 869, 1928; $= j_k$ nach Mulliken, l. c.

Zulässigkeit dieser Vermutung läßt sich in der Tat durch die folgenden Tatsachen beweisen.

1. Der Endzustand ist $^2\Pi$. Wir setzen zunächst für die Zweige an:

$$\left.\begin{aligned} P_1(l) &= F_1'(l-1) - F_{1A}''(l) \\ R_1(l) &= F_1'(l+1) - F_{1A}''(l) \\ Q_1(l) &= F_1'(l) \quad\quad - F_{1B}''(l) \end{aligned}\right| \qquad \left.\begin{aligned} P_2(l) &= F_2'(l-1) - F_{2A}''(l) \\ R_2(l) &= F_2'(l+1) - F_{2A}''(l) \\ Q_2(l) &= F_2'(l) \quad\quad - F_{2B}''(l) \end{aligned}\right| \qquad (1)$$

Hier haben wir absichtlich im Endterm die gleiche Bezeichnung gewählt, wie sie von Mulliken* bei den Banden 4300 und 3900 Å

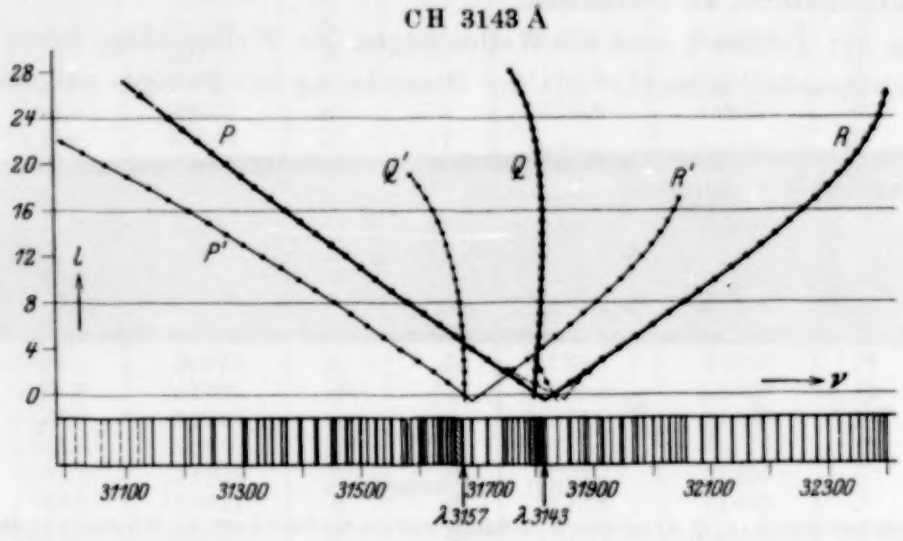


Fig. 3.

gebraucht wurde. Wir wollen nämlich sogleich zeigen, daß dieser Term in den drei betreffenden Banden der gleiche ist. Zu diesem Zweck bilden wir die Differenzen:

$$R_1(l-1) - P_1(l+1) = F_{1A}''(l+1) - F_{1A}''(l-1),$$
$$R_2(l-1) - P_2(l+1) = F_{2A}''(l+1) - F_{2A}''(l-1)$$

und vergleichen die Zahlenwerte, die sich für diese Differenzen bei den Banden 3143 und 4300 Å ergeben.

Die Tabelle 2 zeigt, daß durchweg die Übereinstimmung der Zahlen innerhalb der Beobachtungsgrenzen liegt.

---

* Mulliken, l. c.

Aus dem Ansatz (1) erhält man weiter eine Beziehung:

$$[Q_i(l) - P_i(l+1)] - [R_i(l) - Q_i(l+1)]$$
$$= [F''_{iA}(l+1) - F''_{iB}(l)] - [F''_{iB}(l+1) - F''_{iA}(l)$$
$$= [F''_{iA}(l+1) - F''_{iB}(l+1)] + [F''_{iA}(l) - F''_{iB}(l)] \ldots (i = 1, 2).$$

Die Aufspaltung des Endzustandes F''_i in zwei F''_{iA} und F''_{iB} verursacht nämlich die sogenannten Kombinationsdefekte, die tatsächlich bei der Bande 3143 Å auftreten. Die dichte Überlagerung der Q-Linien, aus

Tabelle 2.

l	$R_1(l-1) - P_1(l+1)$	$R_2(l-1) - P_2(l+1)$	$F''_{1A}(l+1) - F''_{1A}(l-1)$*	$F''_{2A}(l+1) - F''_{2A}(l-1)$*
	Bande 3143		Bande 4300	
2	140	156	139,5	154
3	197	202	197,3	200,9
4	255		254,1	255,7
5	312		310,2	311,3
6	366		365,8	366,7
7	421		421,2	421,8
8	476		475,8	476,3
9	530		529,8	530,1
10	584		583,2	583,5
11	637		635,9	636,1
12	688		687,7	688,1
13	739		738,8	739,1
14	789		789,2	789,1
15	839		838,5	838,4
16	887		886,8	886,7
17	935		933,9	933,8
18	980		980,0	979,7
19	1026		1025,1	1025,0
20	1068		1069,1	1069,2
21	1112		1111,7	1111,7
22	1153		1152,9	1152,8

denen das Intensitätsmaximum bei 3143 Å besteht, bietet zwar keine Möglichkeit, die Größe der Defekte zahlenmäßig zu bestimmen. Die Richtigkeit des Ansatzes (1) ist aber dadurch nachgewiesen, daß sich die Lage des Intensitätsmaximums unter Benutzung derjenigen Zahlenwerte gut erklären läßt, die schon aus der Analyse der Banden 4300 und 3900 Å

---

* $F''_{1A}(l+1) - F''_{1A}(l-1) = f_1(m+2) - f_1(m)$; $F''_{2A}(l-1) - F''_{2A}(l-1) = f_2(m+2) - f_2(m)$ nach Kratzer (l. c.). Vgl. seine Tabellen 3 und 15.

Tabelle 3.

l	$F''_{1A}(l+1)$	$F''_{1B}(l)$	$Q_1(l) - P_1(l+1)$ $= F''_{1A}(l+1) - F''_{1B}(l)$	$P_1(l+1)$ beob.	$Q_1(l)$ ger.
1	76,98	21,51	55,47	31 744	31 799,5
2	161,45	76,78	84,67	31 717	31 801,7
3	274,38	161,03	113,35	31 689	31 802,4
4	415,50	273,66	141,94	31 662	31 803,8
5	584,59	414,42	170,17	31 634	31 804,2
6	781,41	583,07	198,34	31 607	31 805,3
7	1005,69	779,38	226,31	31 580	31 806,3
8	1257,16	1003,09	254,05	31 553	31 807,1
9	1535,49	1253,92	281,57	31 527	31 808,6
10	1840,34	1531,55	308,79	31 500	31 808,8
11	2171,32	1835,64	335,68	31 474	31 809,7
12	2528,01	2165,80	362,21	31 449	31 811,2
13	2909,95	2521,61	388,34	31 424	31 812,3
14	3316,67	2902,63	414,04	31 398	31 812,0
15	3747,64	3308,38	439,26	31 373	31 812,3
16	4202,31	3738,33	463,98	31 348	31 812,0
17	4680,07	4191,94	488,13	31 323	31 811,1
18	5180,32	4668,61	511,71	31 299	31 810,7
19	5702,38	5167,73	534,65	31 274	31 808,7
20	6245,57	5688,65	556,92	31 250	31 806,9

l	$F''_{2A}(l+1)$	$F''_{2B}(l)$	$Q_2(l) - P_2(l+1)$ $= F''_{2A}(l+1) - F''_{2B}(l)$	$P_2(l+1)$ beob.	$Q_2(l)$ ger.
1	70,74	3,54	67,20	31 750	31 817,2 *
2	157,21	70,56	86,65	31 717	31 803,7
3	271,15	156,80	114,35	31 689	31 803,4
4	412,89	270,45	142,44	31 662	31 804,4
5	582,40	411,82	170,58	31 634	31 804,6
6	779,52	580,89	198,63	31 607	31 805,6
7	1004,03	777,50	226,53	31 580	31 806,5
8	1255,68	1001,44	254,24	31 553	31 807,2
9	1534,16	1252,45	281,71	31 527	31 808,7
10	1839,13	1530,23	308,90	31 500	31 808,9
11	2170,21	1834,44	335,77	31 474	31 809,8
12	2526,99	2164,69	362,30	31 449	31 811,3
13	2909,01	2520,60	378,41	31 424	31 812,4
14	3315,79	2901,69	414,10	31 398	31 812,2
15	3746,82	3307,50	439,32	31 373	31 812,3
16	4201,54	3737,51	464,03	31 348	31 812,0
17	4679,36	4191,17	488,19	31 323	31 811,2
18	5179,65	4667,90	511,75	31 299	31 810,8
19	5701,75	5167,06	534,69	31 274	31 808,7
20	6244,97	5688,01	556,96	31 250	31 807,0

* $Q_2(1)$ beob. $=$ 31 818.

bekannt sind. In der Tabelle 3 sind $F''_{iA}(l+1)$ und $F''_{iB}(l)$ berechnete Zahlenwerte aus den Formeln*

$$F_{iA}(j) = 14.2071\,\{[(j+\tfrac{1}{2})^2-1]^{1/2}-\varrho\}^2 - 1.4465\cdot 10^{-3}\,\{[(j+\tfrac{1}{2})^2-1]^{1/2}-\varrho\}^4$$

$$F_{iB}(j) = 14.1699\,\{[(j+\tfrac{1}{2})^2-1]^{1/2}-\varrho\}^2 - 1.4359\cdot 10^{-3}\,\{[(j+\tfrac{1}{2})^2-1]^{1/2}-\varrho\}^4,$$

wo $j = l+\frac{1}{2}$, $\varrho = +\frac{1}{2}$ für $i=1$ und $j = l-\frac{1}{2}$, $\varrho = -\frac{1}{2}$ für $i=2$. Die letzte Spalte enthält die berechneten Wellenzahlen, die für das Intensitätsmaximum verantwortlich sind.

Die obigen Beweise lassen keinen Zweifel daran übrig, daß der Endzustand der Bande 3143 Å mit dem der Banden 3900 und 4300 Å identisch ist. Er ist also als $^2\Pi$-Zustand zu deuten ($F''_1 = {}^2\Pi_{3/2}$, $F''_2 = {}^2\Pi_{1/2}$).

2. Der Anfangszustand ist $^2\Sigma$. Die Intensitätsverhältnisse zwischen den Zweigen, die ein einfaches Unterscheidungsmerkmal der Kombinationstypen sind, ermöglichen, den Anfangsterm zu charakterisieren. Aus dem Spektrogramm sieht man deutlich, daß der P-Zweig intensiver als der R-Zweig ist, während sich die Intensität des Q-Zweiges relativ zu dem P- oder R-Zweig nicht entscheiden läßt. Diese Tatsache schließt die Möglichkeit aus, den Anfangszustand als $^2\Delta$ oder $^2\Pi$ zu deuten, da bei der Kombination $^2\Delta \to {}^2\Pi$ ein R-Zweig intensiver als der P-Zweig und bei der Kombination $^2\Pi \to {}^2\Pi$ ein verschwindend schwacher Q-Zweig zu erwarten ist. Für ihn bleibt also nur die Deutungsmöglichkeit $F' \equiv {}^2\Sigma$ übrig.

Als ein weiterer Beweis für die obige Deutung sei noch auf die Tatsache hingewiesen, daß sowohl der R-Zweig als auch der P-Zweig mit der Linie $l=1$ anfangen, was nur mit der Deutung als $^2\Sigma \to {}^2\Pi$-Übergang verträglich ist.

Die Anfangsterme lassen sich durch die Beziehung

$$R_2(l) - P_i(l) = F'_i(l+1) - F'_i(l-1)\text{**}$$

---

* Mulliken [l. c. (24)].

** Berechnet man die Differenzen

$$\left.\begin{aligned} R_2(l) - R_1(l) &= F'_2(l+1) - F'_1(l+1) + F''_{1A}(l) - F''_{2A}(l) \\ P_2(l) - P_1(l) &= F'_2(l-1) - F'_1(l-1) + F''_{1A}(l) - F''_{2A}(l) \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(i)}$$

so zeigt sich, daß sie angenähert mit ($F''_1 - F''_2$)-Werten (= Dublettabstand ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{1/2}$) übereinstimmen, d. h. daß in (i) die Aufspaltung der Anfangsterme ($F'_2 \sim F'_1$) nicht in Betracht kommt.

isolieren. Verwendet man nun für die angenäherte Darstellung der Rotationsenergie die Formel

$$F'(l) = B'l(l+1) - \beta' l^2 (l+1)^2,$$

so ergibt sich

$$B' \cong 14{,}24_3, \qquad \beta' \cong 1{,}531_5 \cdot 10^{-3}.$$

In der Tabelle 4 sind zum Vergleich die berechneten sowie die beobachteten Termwerte eingetragen.

Tabelle 4.

l	$F'(l)$ ber.	$F'(l)$ beob.	l	$F'(l)$ ber.	$F'(l)$ beob.
0	0	0	13	2541.5	2542
1	28,5	**28,5**	14	2923,4	2923
2	85,4	85	15	3330.1	3330
3	170,7	171	16	3760,7	3761
4	284,2	285	17	4214,9	4214
5	425,9	426	18	4691,9	4692
6	595,5	595	19	5191.1	5191
7	792,8	793	20	5711.8	5711
8	1017.5	1018	21	6253,3	6254
9	1269,4	1270	22	6814,7	6814
10	1548,2	1548	23	7395,4	7395
11	1853,4	1853	24	7994,3	7994
12	2184,6	2184			

Aus $B' = \dfrac{h}{8\pi^2 J_0'} = 14{,}24$ bekommt man für das Trägheitsmoment im $^2\Sigma$-Zustand $J_0' = 1{,}94 \cdot 10^{-40}$ g-cm^2 und als Kernabstand $r_0' = 1{,}12 \cdot 10^{-8}$ cm.

3. Der Anfangsterm der Bande 3900 Å ist $^2\Sigma'$. Die theoretische Ableitung der Elektronenterme (ihre Lage und ihr Charakter) des CH-Moleküls wurde von Hund* sowie von Mulliken** geleistet. Theoretisch erwartet man nämlich den tiefsten Term $^2\Pi(n)$ und die oberen Terme in der Reihenfolge $^4\Sigma$, $^2\Delta$, $^2\Sigma$, $^2\Sigma$. Von diesen sind $^2\Pi(n)$, $^2\Delta$ und $^2\Sigma$ (der tiefere) durch die Analyse der Banden 3900, 4300 Å festgestellt. Die vorliegende Analyse der Bande 3143 Å legt nun den letzten $^2\Sigma$-Term fest.

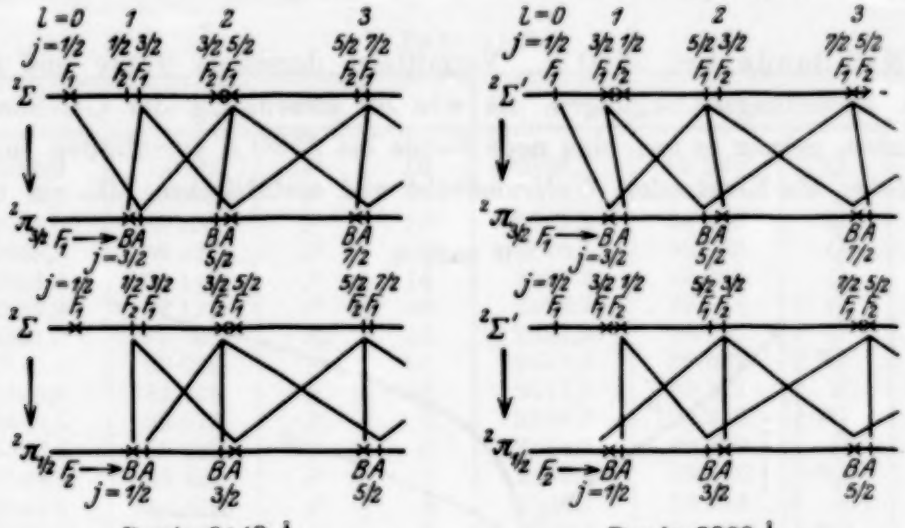
Wir wollen noch ein Beispiel der schönen Übereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung anführen, indem wir die Kombinations-

* F. Hund, ZS. f. Phys. **51**, 759, 1928.
** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **33**, 730, 1929.

beziehungen bei den Banden 3900 und 3143 Å vergleichen. Bei ersterer gilt nämlich statt (1) das Schema

$$\begin{aligned} P_1(l) &= F_1'(l-1) - F_{1B}''(l), \\ R_1(l) &= F_1'(l+1) - F_{1B}''(l), \\ Q_1(l) &= F_1'(l) - F_{1A}''(l), \\ P_2(l) &= F_2'(l-1) - F_{2B}''(l), \\ R_2(l) &= F_2'(l+1) - F_{2B}''(l), \\ Q_2(l) &= F_2'(l) - F_{2A}''(l). \end{aligned}$$

Dadurch kommt der Umstand zustande, 1. daß durch Differenzbildung $R_i(l-1) - P_i(l+1)$ die Terme F_{iB}'' bei 3900 Å und F_{iA}'' bei 3143 Å sich isolieren lassen, und 2. daß die Kombinationsdefekte bei beiden



Bande 3143 Å Bande 3900 Å

Fig. 4.

× : positive Terme × kombiniert nur mit |
| : negative Terme | kombiniert nur mit ×
Die Wigner und Witmersche Bezeichnungsweise ist hier angenommen.

Banden gleich groß, aber entgegengesetzt gerichtet sind. Das gegenseitige Verhalten der beiden Banden kommt vielleicht am klarsten in Fig. 4 zum Ausdruck *.

Nach Wigner und Witmer** lassen sich Elektronenterme mit $i_l = 0$ in Hinsicht auf ihre wellenmechanischen Symmetrieeigenschaften in zwei Klassen einteilen; die eine (Σ) ist symmetrisch und die andere (Σ') antisymmetrisch. Bei Σ erhält man für gerade l nur „positive",

* In der von Kratzer gegebenen Zeichnung (ZS. f. Phys. **23**, 317, 1924, Fig. 1) bekommt man die Bande 3143, wenn man die gestrichelten Zweige beibehält und die sechs übrigbleibenden Zweige unterdrückt.

** E. Wigner und E. E. Witmer, l. c.

für ungerade l nur „negative" Terme, bei Σ' umgekehrt für gerade l negative, für ungerade l positive Terme. Die festgestellten Anfangsterme der Banden 3143 und 3900 Å haben genau denselben Charakter wie Σ und Σ'. Daß der höhere von den zwei theoretisch vorausgesagten $^2\Sigma$-Termen des CH-Moleküls als $^2\Sigma$ und der tiefere als $^2\Sigma'$ zu deuten ist, wird ja durch die von Wigner und Witmer angegebene Regel gefordert, die lautet: „Ein aus einem Atomterm $l_1 l_2 \ldots l$ durch Teilung des Kernes entstehender Zweizentrensystemterm mit $i_l = 0$ ist ein Σ-Term, wenn $l + \Sigma l_z$ gerade ist, ein Σ'-Term, wenn $l + \Sigma l_z$ ungerade ist". Denn die ^2P- und ^2D-Terme des N-Atoms, aus denen die betreffenden Molekülterme abgeleitet werden, haben gerade ($= 4$) bzw. ungerade ($= 5$) $l + \Sigma l_z$. (Siehe Hund, l. c., S. 779, Fig. 1.)

NH-Bande bei 2530 Å. Vermittelst derselben Röhre und derselben Entladungsbedingungen, die wir zur Erzeugung der CH-Banden benutzten, gelang es uns, eine neue Bande bei 2530 Å aufzufinden, indem wir dabei als Elektroden Wolframdraht und metallisches Lithium oder

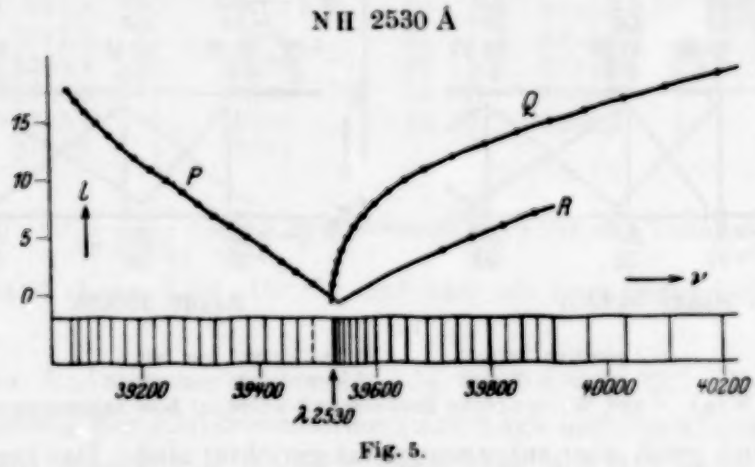


Fig. 5.

Natrium und als Atmosphäre eine Mischung von Wasserstoff und Stickstoff bei 7 ~ 10 cm Gesamtdruck verwandten. Das Lithium oder Natrium dient hier dazu, die Verunreinigung des Spektrums durch W-Linien zu beseitigen.

Das Spektrum ist dadurch gekennzeichnet, daß neben der N_2-Bandenserie die bekannte NH-Bande bei 3360 — 3370 Å* mit außerordentlich starker Intensität auftritt. Die in Frage kommende Bande bei 2530 Å ist dagegen erheblich lichtschwächer und es dauerte 5 bis 10 Stunden,

* E. Hulthén und S. Nakamura, Nature **119**, 235, 1927.

um sie mit Hilfe eines Hilgerschen Quarzspektrographen E 2 aufzunehmen. Da sie aber in Abwesenheit von Stickstoff oder Wasserstoff von uns nie beobachtet wurde, schreiben wir naturgemäß den Träger dieser Bande einem NH-Dipol zu.

Wegen ihrer einfachen Struktur läßt sie sich ohne weiteres analysieren, und dies hat zur Folge, daß sie einem Übergangstypus $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ angehört. Die auf übliche Weise ausgeführte Berechnung ergibt die Konstanten

$$J_0' = 1{,}63 \cdot 10^{-40}\,\text{g-cm}^2, \quad r_0' = 1{,}04 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$
$$J_0'' = 1{,}73 \cdot 10^{-40}\,\text{g-cm}^2, \quad r_0'' = 1{,}06 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Die Einzelheiten seien noch an der Fig. 5 sowie der Tabelle 5 erläutert.

Tabelle 5.

λ	ν	Zweig	j	λ	ν	Zweig	j
2558,9	39 080	P	18	2528,7	39 547	Q	4
2558,0	39 093	P	17	2528,0	39 556	Q	5
2557,0	39 108	P	16	2527,3	39 568	Q	6
2555,8	39 127	P	15	2526,4	39 582	Q	7
2554,4	39 149	P	14	2525,2	39 601	Q	8
2552,9	39 171	P	13	2523,7	39 624	Q	9
2551,3	39 196	P	12	2521,9	39 652	Q	10
2549,6	39 222	P	11	2519,6	39 689	Q	11
2548,0	39 246	P	10	2517,9	39 716	R	4
2546,3	39 273	P	9	2516,2	39 742	Q	12
2544,6	39 299	P	8	2514,5	39 769	R	5
2542,8	39 327	P	7	2512,8	39 796	Q	13
2541,1	39 353	P	6	2511,1	39 823	R	6
2539,3	39 381	P	5	2509,3	39 852	Q	14
2537,5	39 409	P	4	2507,5	39 880	R	7
2535,6	39 438	P	3	2505,8	39 908	Q	15
2533,8	39 466	P	2	2502,2	39 968	Q	16
2532,1	39 493	P	1	2498,0	40 032	Q	17
2529,8	39 528	Q	1	2493,2	40 109	Q	18
2529,6	39 533	Q	2	2487,7	40 198	Q	19
2529,2	39 539	Q	3				

Port-Arthur (Süd-Mandschurei, Japan), Physikalisches Institut der technischen Hochschule.

Verallgemeinerte Statistik und Schrödingermechanik.

Von **K. C. Kar** und **K. K. Mukherjee** in Calcutta.

(Eingegangen am 12. August 1929.)

Einleitung. Vor kurzem konnten Kar und Mazumdar* in einem Aufsatz der ZS. f. Phys. die klassische Statistik mit der Bose-Einsteinschen und Fermi-Diracschen in eine verallgemeinerte zweidimensionale Gibbssche Statistik zusammenfassen. Nach ihnen beträgt die Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit mit der Energie E_s**

$$D_s = \frac{N}{\Phi} \cdot e^{\frac{\psi_s + \psi - E_s}{kT}}, \qquad (1)$$

wo N die Gesamtzahl der Moleküle des Systems, Φ den gesamten Phasenraum, ψ_s und ψ die freie Energie pro Zelle bzw. pro Molekül bedeuten. Ist jedoch das Phasenvolumen groß, so daß praktisch keine Beschränkung des den Molekülen zur Verfügung stehenden Raumes existiert, so wird ψ_s Null und wir haben die klassische Gibbssche Statistik. Ist andererseits die Molekülzahl unbegrenzt, so gibt es keine Molekülstatistik. Dann ist also ψ Null und wir werden, wie Kar*** in einer früheren Arbeit gezeigt hat, auf die Bosesche Zellenstatistik geführt.

Der vorliegende Aufsatz hat die weitere Verallgemeinerung der zweidimensionalen Statistik zum Ziele, und die Verfasser geben sich der Hoffnung hin, daß diese ihre Arbeit den Abgrund zwischen der klassischen Statistik und der Schrödingerschen Wellenmechanik überbrücken wird.

A. In der oben erwähnten zweidimensionalen Statistik wird angenommen, daß die Phasendichte für alle Zeiten erhalten bleibt. Ferner wollen wir voraussetzen, daß N/Φ [in Gleichung (1)] über das ganze Phasenvolumen konstant ist. Diese Annahmen, die direkt aus dem Liouvilleschen Satz folgen, können nur angenähert richtig sein. Der Phasenraum ist in Wirklichkeit nicht inkompressibel, aber wie eine Flüssigkeit nur sehr wenig kompressibel. Ein endliches Phasenvolumen wird daher dem Volumen einer endlichen Flüssigkeitsmenge entsprechen. Wird irgendwo in ihm eine Welle erregt, so wird sie sich mit konstanter und endlicher Geschwindigkeit ausbreiten und sukzessive von der Be-

* K. C. Kar und R. Mazumdar, ZS. f. Phys. **55**, 546, 1929.

** Es läßt sich leicht beweisen, daß für $\Phi = Nh^3$, $A_s = \frac{N \Delta \tau}{\Phi}$ ist.

*** K. C. Kar. Phys. ZS. **28**, 300, 1927.

grenzung reflektiert werden. So wird das gesamte Phasenvolumen von stationären Wellen erfüllt sein; die Gesamtenergie des Systems bleibt natürlich konstant. Nach dem oben Gesagten werden diese Wellen im Phasenraum offenbar die folgenden Fundamentalgleichungen der Hydrodynamik befriedigen:

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_s \left(\frac{\partial D}{\partial p_s} \cdot \dot{p}_s + \frac{\partial D}{\partial q_s} \cdot \dot{q}_s \right) = 0 \tag{2}$$

(die Kontinuitätsgleichung) und

$$\sum_s \left(\frac{\partial \dot{q}_s}{\partial t} + \frac{\partial \dot{p}_s}{\partial t} \right) = -\frac{1}{\varrho} \operatorname{grad} p \tag{3}$$

(die mechanische Gleichung), wo $p_1, q_1, p_2, q_2, \ldots$ Impuls- und Lagekoordinaten, ϱ die Dichte der Phasenpunkte und p der Druck ist. Vereinigen wir wie in der Hydrodynamik* diese Gleichungen, so erhalten wir die Gleichung für eine Welle im Phasenraum,

$$\frac{\partial^2 D}{\partial t^2} = C^2 \sum_s \left(\frac{\partial^2 D}{\partial q_s^2} + \frac{\partial^2 D}{\partial p_s^2} \right), \tag{4}$$

wo $C = \sqrt{\frac{P_0}{\varrho_0}}$ ist, wobei P_0 und ϱ_0 den mittleren Druck und die mittlere Dichte im Phasenraum bedeuten. Wir setzen voraus, daß die Gesetze von Boyle und Charles auch im Phasenraum gelten. In der früheren Arbeit ist nun gezeigt worden**, daß das Phasenvolumen für N Moleküle Nh^3 ist. Wir erhalten so

$$P_0 = \frac{RT}{Nh^3}. \tag{5}$$

Andererseits ist die Masse von N Phasenpunkten gleich Nm, wo m das Gewicht eines Phasenpunktes ist, d. h. das Gewicht des Moleküls, das der Punkt darstellt. Daher wird die Dichte des Phasenvolumens

$$\varrho_0 = \frac{m}{h^3}. \tag{6}$$

So ergibt sich aus den Gleichungen (5) und (6) die Fortpflanzungsgeschwindigkeit zu

$$C = \sqrt{\frac{P_0}{\varrho_0}} = \sqrt{\frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{2E_{\text{kin.}}}{m}} = \sqrt{\frac{2(E-V)}{m}}. \tag{7}$$

Dies ist die Schrödingersche Gruppengeschwindigkeit und offenbar gleich der Geschwindigkeit der Phasenpunkte. Hier ist zu bemerken,

* H. Lamb, Hydrodynamics.
** Kar und Mazumdar, l. c.

daß in gewöhnlichen Flüssigkeiten die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Welle kleiner ist, als die Geschwindigkeit der Moleküle, aus denen sich die Flüssigkeit zusammensetzt. Die größtmögliche Geschwindigkeit ist die durch Gleichung (7) gegebene. Wir wollen auch darauf hinweisen, daß wir in Gleichung (7) die Gruppengeschwindigkeit erhalten haben, weil wir dort die Mittelwerte für Druck und Dichte benutzten. Während die Wellen durch den Phasenraum wandern, schwanken Druck und Dichte an den einzelnen Punkten um ihre Mittelwerte. Der Quotient dieser schwankenden Druck- und Dichtewerte liefert den Ausdruck für die Schrödingersche Phasengeschwindigkeit. Da aber die einzelnen Druck- und Dichtewerte mit ihren Mittelwerten ebenso verknüpft sind, wie die Phasengeschwindigkeit mit ihrer Gruppengeschwindigkeit, so können wir auch die Phasengeschwindigkeit dadurch berechnen, daß wir die Schrödingersche Grundformel

$$\frac{1}{\text{Gruppengeschw.}} = \frac{d}{dE}\left(\frac{E}{\text{Phasengeschw.}}\right) \tag{8}$$

mit Gleichung (7) kombinieren, wodurch wir Gleichung (9) erhalten:

$$C' = \frac{E}{\sqrt{2m(E-V)}}. \tag{9}$$

Die Differentialgleichung (4) gilt ebenso für die Gruppe wie für die Phasenwellen, nur der Wert für C ist ein anderer. Setzen wir für C die Phasengeschwindigkeit ein, so wird unsere Gleichung (4) offenbar identisch mit der Schrödingerschen Wellengleichung. Aber die Konzeption der Phasenwellen, die in der Schrödingerschen Theorie so grundlegend ist, scheint nicht sehr wesentlich zu sein, da man alle seine Ergebnisse aus unserer Gleichung (4) erhalten kann, selbst wenn man für C die Gruppengeschwindigkeit setzt.

Die Diskussion dieses Punktes bleibt dem Teile C. vorbehalten. Im folgenden Teil wollen wir dazu übergehen, die Wellengleichung (4) zu lösen und einen allgemeinen Ausdruck für die Phasendichte D abzuleiten.

B. Jeans* hat gezeigt, daß wenn in einem gegebenen Phasenvolumen Dämpfung vorhanden ist, d. h. wenn aus diesem gegebenen Volumen heraus Energie verloren geht, die für diesen Fall der Gleichung (2) entsprechende Gleichung folgendermaßen lautet:

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_s \left(\frac{\partial D}{\partial p_s}\cdot \dot{p}_s + \frac{\partial D}{\partial q_s}\cdot \dot{q}_s\right) = D \sum_s \frac{\partial^2 F}{\partial p_s . \partial \dot{q}_s}, \tag{10}$$

* J. H. Jeans, Kinetic Theory of Gases, 2. Aufl. S. 71.

wo

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial p_s}{\partial t} &= -\frac{\partial E}{\partial q_s} - \frac{\partial F}{\partial \dot{q}_s}, \\ \frac{\partial q_s}{\partial t} &= \frac{\partial E}{\partial p_s} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

ist.

F ist eine quadratische Funktion der Geschwindigkeit, die die Dämpfung darstellt. Setzen wir nun die Werte für $\dot{p}_s$ und $\dot{q}_s$ aus (11) in (10) ein, so erhalten wir

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_s \left(\frac{\partial D}{\partial q_s}\frac{\partial E}{\partial p_s} - \frac{\partial D}{\partial p_s}\cdot\frac{\partial E}{\partial q_s}\right) = D\sum_s \frac{\partial^2 F}{\partial p_s . \partial \dot{q}_s} + \sum_s \frac{\partial D}{\partial p_s}\cdot\frac{\partial F}{\partial \dot{q}_s}. \tag{12}$$

Da nun die Phasendichte D sehr groß ist, ist der zweite Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung (12) gegen den ersten zu vernachlässigen, so daß wir haben

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_s \left(\frac{\partial D}{\partial q_s}\frac{\partial E}{\partial p_s} - \frac{\partial D}{\partial p_s}\frac{\partial E}{\partial q_s}\right) = D\sum_s \frac{\partial^2 F}{\partial p_s \partial \dot{q}_s}. \tag{13}$$

Jeans* hat darauf hingewiesen, daß der Einfluß der Dämpfung in einer Vermehrung der Phasenpunktsdichte in dem gegebenen Volumen besteht.

Wandert nun eine Welle durch ein gegebenes Phasenvolumen, so ändert sich dort die Phasenpunktsdichte periodisch in der Zeit mit der Frequenz der Welle. Daher wechselt die Dämpfungsfunktion F in diesem Falle periodisch ihr Vorzeichen. Wir können daher $\pm 2\pi i\nu$ für $\sum \frac{\partial^2 F}{\partial p_s . \partial \dot{q}_s}$ setzen**, und aus Gleichung (13) wird

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_s \left(\frac{\partial D}{\partial q_s}\cdot\frac{\partial E}{\partial p_s} - \frac{\partial D}{\partial p_s}\cdot\frac{\partial E}{\partial q_s}\right) = D . 2\pi i\nu, \tag{14}$$

wo ν die Frequenz der Welle und gleich E/h ist.

Man sieht leicht ein, daß bei konstant bleibender Phasendichte, d. h. für einen inkompressiblen Phasenraum, $\frac{\partial D}{\partial t} = 0$ und $F = 0$ ist, und Gleichung (14) sich daher zu der wohlbekannten Form

$$\sum_s \left(\frac{\partial D}{\partial q_s}\frac{\partial E}{\partial p_s} - \frac{\partial D}{\partial p_s}\cdot\frac{\partial E}{\partial q_s}\right) = 0 \tag{15}$$

---

* Jeans, l. c.

** Die Differentialgleichung $\ddot{y} + 4\pi^2\nu^2 y = 0$ stellt einen oszillierenden Wechsel dar. Ihre Koeffizienten sind alle reell, sie läßt sich aber mit imaginären Koeffizienten in der Form $\dot{y} \pm 2\pi i\nu y = 0$ schreiben, die in (14) gewählt wurde.

reduziert, deren Lösung Gleichung (1) darstellt. Ist jedoch der Phasenraum, wie wir schon annahmen, in geringem Maße kompressibel, so gilt die Differentialgleichung (14), deren Lösung offensichtlich

$$D_s = \frac{N}{\Phi} \cdot e^{\frac{\psi_s + \psi - E_s}{kT}} \cdot e^{\frac{2\pi i E_s}{h} t} \tag{16}$$

ist

Wir teilen nun das gesamte Phasenvolumen Φ in kleinere Volumina $\Phi_1, \Phi_2, \ldots$, die je $N_1, N_2, \ldots$ Phasenpunkte enthalten, mit $\sum_s N_s = N$. Ist der Phasenraum, wie der Liouvillesche Satz es fordert, inkompressibel, so haben wir $\frac{N_1}{\Phi_1} = \frac{N_2}{\Phi_2} = \cdots = \frac{N}{\Phi}$. Wegen der auftretenden Kompressionen und Dilatationen werden diese Quotienten von $\frac{N}{\Phi}$ verschieden sein. Wir wollen annehmen, daß jeder von ihnen gleich $\frac{N}{\Phi}\chi$ ist, wo χ eine für verschiedene Phasenvolumina verschiedene Funktion der p und q darstellt. Ihr Wert ist jedoch angenähert gleich der Einheit, weswegen ihr Mittelwert gleich Eins ist. Daher wird Gleichung (16)

$$D_s = \frac{N}{\Phi} \cdot \chi \cdot e^{\frac{\psi_s + \psi - E_s}{kT}} \cdot e^{\pm \frac{2\pi i E_s}{h} t}. \tag{17}$$

Betrachten wir nur den Lagenraum, so haben wir aus Gleichung (4)

$$\frac{d^2 D}{dt^2} = C^2 \left(\frac{d^2 D}{dq_x^2} + \frac{d^2 D}{dq_y^2} + \frac{d^2 D}{dq_z^2} \right) \tag{18}$$

als unsere Wellengleichung. Setzen wir nun den Wert für D aus (17) in (18) ein, so haben wir, wenn wir berücksichtigen, daß $\frac{N}{\Phi} e^{\frac{\psi_s - \psi - E_s}{kT}}$ von den Lagekoordinaten unabhängig ist,

$$\Delta \chi + \frac{4\pi^2 E^2}{h^2 C^2} \chi = 0. \tag{19}$$

Man sieht leicht, das nach Einsetzen des durch Gleichung (9) gegebenen Wertes für C in diese Gleichung die Schrödingersche Wellengleichung entsteht. Somit ist also die Phasenpunktdichte durch Gleichung (17) gegeben, worin χ durch Lösen der Gleichung (19) erhalten wird.

Nehmen wir den Maximalwert der zeitabhängigen Exponentialfunktion in Gleichung (17), so haben wir für den zeitunabhängigen Wert der Phasendichte an irgendeiner Stelle des Phasenvolumens

$$D_s = \frac{N}{\Phi} \cdot \chi \cdot e^{\frac{\psi_s + \psi - E_s}{kT}} \tag{20}$$

oder

$$D_s \Delta\tau = \frac{N \Delta\tau_p}{\Phi} \cdot e^{\frac{\psi_s + \psi - E_s}{kT}} \cdot \chi \Delta\tau_q. \tag{21}$$

Durch Integration über das ganze Volumen V erhalten wir aus (21)

$$n_s = \frac{N V \Delta\tau_p}{\Phi} e^{\frac{\psi_s + \psi - E_s}{kT}} \cdot \frac{1}{V} \int_0^V \chi \Delta\tau_q. \tag{22}$$

Berücksichtigen wir, daß $\Phi = Nh^3$ und $\frac{1}{V}\int_0^V \chi \Delta\tau_q$ fast gleich Eins ist, so erhalten wir aus (22)

$$n_s = A_s e^{\frac{\psi_s + \psi - E_s}{kT}}, \tag{23}$$

was dasselbe ist wie Gleichung (1). Wir werden also so auf die Bose-Einsteinsche und Fermi-Diracsche Statistik geführt*.

C. Setzen wir in Gleichung (19) für C die in (7) gegebene Gruppengeschwindigkeit, so ergibt sich

$$\Delta\chi + \frac{2\pi^2 m}{h^2} \cdot \frac{E^2}{(E - V)} \cdot \chi = 0 \tag{24}$$

oder angenähert

$$\Delta\chi + \frac{2\pi^2 m}{h^2} (E + V)\chi = 0. \tag{25}$$

Befindet sich eine Anzahl elliptischer Bahnen im statistischen Gleichgewicht, so haben die Wellen des entsprechenden Phasenraumes die Frequenz (ω) der Elektronenbahnen, die, wie bekannt, gleich $2E/h$ ist**. Setzen wir also den Wert von ω für ν in Gleichung (14) ein, so erhalten wir statt Gleichung (17)

$$D_s = \frac{N}{\Phi} \cdot \chi \cdot e^{\frac{\psi_s + \psi - E_s}{kT}} e^{\frac{4\pi i E_s}{h} t}. \tag{26}$$

Damit wird die Differentialgleichung für χ statt (25)

$$\Delta\chi + \frac{2\pi^2 m}{K^2} (E + V)\chi = 0, \tag{27}$$

---

* Kar und Mazumdar, l. c.

** Das folgt aus der Karschen Theorie der intermittierenden Wirkung (ZS. f. Phys. **57**, 416, 1929); man erhält die Gleichung auch durch wirkliches Einsetzen der Bohrschen ω- und E-Werte für eine Bahn.

wo $K = \frac{2\pi}{h}$ ist. Im Falle eines Elektrons in einer elliptischen Bahn ist $V = -\frac{e^2}{r}$, und aus der obigen Gleichung wird

$$\Delta\chi + \frac{2\pi^2 m}{K^2}\left(E - \frac{e^2}{r}\right)\chi = 0. \tag{28}$$

Es sei bemerkt, daß, abgesehen vom Vorzeichen der potentiellen Energie, diese Differentialgleichung gleich der entsprechenden Gleichung von Schrödinger ist. Es ist bezeichnend, daß wir, trotz des verschiedenen Vorzeichens der potentiellen Energie, durch Verfolgen seiner Methode dieselbe Lösung wie Schrödinger erhalten. Die Energiebedingung nach dieser Wellengleichung ist

$$\frac{m e^2}{K\sqrt{-2mE}} = \text{reelle ganze Zahl}, \tag{29}$$

ebenso wie bei Schrödinger.

Für den Rotator ist die potentielle Energie gleich Null, so daß aus der Differentialgleichung (28)

$$\frac{1}{A}\cdot\frac{\partial^2\chi}{\partial\Phi^2} + \frac{8\pi^2 E}{h^2}\chi = 0 \tag{30}$$

wird, gleich der Schrödingerschen Gleichung, weswegen auch die Lösung genau die gleiche ist.

Für einen linearen Oszillator wird die Differentialgleichung [vgl. Gleichung (25)]

$$\frac{d^2\chi}{dq^2} + \frac{2\pi^2}{h^2}(E + V)\chi = 0, \tag{31}$$

wo $V = 2\pi^2\nu^2 q^2$ ist, was, soviel wir wissen, keine diskrete Lösung gestattet. Es scheint jedoch, daß die Schwierigkeit sich dadurch überwinden läßt, daß die Gleichung für die Kraftzentren statt für die Elektronen angesetzt wird. Denn in Wirklichkeit sind es die Kraftzentren, die sich im statistischen Gleichgewicht befinden. Und in diesem Falle lautet die entsprechende Gleichung genau wie (31) mit umgekehrtem Vorzeichen von V. Hierfür ist die Lösung das bekannte Hermitesche Polynom, und wir haben die von Schrödinger gefundenen diskreten E-Werte.

Schließlich lautet unsere Wellengleichung für den Starkeffekt:

$$\Delta\chi + \frac{8\pi^2 m}{h}\left(E - \frac{e^2}{r} - eFz\right)\chi = 0. \tag{32}$$

Es ist überflüssig darauf hinzuweisen, daß die Lösung dieser Gleichung gleich der von Schrödinger mit $+\frac{e^2}{r}$ ist, da die Lösung der Gleichung (28) für $+$ und $-\frac{e^2}{r}$ dieselbe ist.

Wir sehen, daß wir selbst mit der Gruppengeschwindigkeit in unserer Wellengleichung alle von Schrödinger gefundenen Lösungen erhalten, weswegen die Konzeption der Phasengeschwindigkeit durch Schrödinger oder de Broglie unnötig erscheint.

Schlußfolgerung: Diese Arbeit beruht auf der Grundannahme, daß der Phasenraum in geringem Maße kompressibel ist, so daß eine irgendwo in ihm hervorgerufene Kompression oder Dilatation sich mit endlicher Geschwindigkeit ausbreitet und alle Phasenpunkte des gegebenen Phasenvolumens stört. Dies bedeutet im sechsdimensionalen Phasenraum, daß, wenn ein durch einen Phasenpunkt dargestelltes Molekül sich bewegt, es statistisch die Bewegung der übrigen, durch andere Phasenpunkte dargestellten Moleküle beeinflußt. Somit existiert zwischen je zwei Molekülen im statistischen Gleichgewicht eine rein statistische Kraft, die von der Newtonschen Kraft völlig verschieden ist. Wäre dagegen das Phasenvolumen inkompressibel, so würde sich die Störung mit unendlicher Geschwindigkeit ausbreiten und es würde im Gegensatz zu dem eben Gesagten kein Einfluß der Bewegung eines Phasenpunktes auf irgendeinen anderen vorhanden sein. Die einzige in diesem Falle zwischen je zwei Molekülen herrschende Kraft würde dann die Newtonsche sein.

Zum Schlusse wollen wir darauf hinweisen, daß nach der vorliegenden Theorie ein Molekül oder Elektron statistisch über das ganze Phasenvolumen vorhanden ist. So wird aus einem punktförmigen Elektron eine Ladungswolke, wie sie Schrödinger angenommen hat.

Calcutta, Physical Laboratory, Presidency College.

Fernparallelismus und Wellenmechanik. II.

Von **Rascheo Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 4. November 1929.)

Es werden im Anschluß an die erste Mitteilung über diesen Gegenstand* die 28 Feldgleichungen aufgestellt. Voraus geht eine Auseinandersetzung über den Charakter der verwendeten Matrizen.

§ 1. Wir setzen

$$\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4 = \gamma_0. \tag{1}$$

Dann sind $\bar\gamma_m$ und $\bar\gamma_0$ die Matrizen der Eddingtonschen Theorie**, welche hermiteisch sind und den Bedingungen I (20)

$$\tfrac{1}{2}\{\bar\gamma_{m'}\bar\gamma_{n'} + \bar\gamma_{n'}\bar\gamma_{m'}\} = \varepsilon_{m'n'}\cdot\varepsilon \quad (m', n' = 0, 1, 2, 3, 4) \tag{2}$$

genügen. Es folgen die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} &\bar\gamma_1\bar\gamma_2\bar\gamma_3\bar\gamma_4\bar\gamma_0 = \varepsilon, \quad \gamma_m = -i\bar\gamma_0\bar\gamma_m \ (m = 1, 2, 3, 4), \\ &\tfrac{1}{2}\{\gamma_m\bar\gamma_n - \bar\gamma_n\gamma_m\} = i\bar\gamma_0\cdot\varepsilon_{mn}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Wir setzen***

$$\delta\int \mathfrak{Z}\, dx = 0 \quad (dx = dx^1\, dx^2\, dx^3\, dx^4) \tag{4}$$

für alle Variationen $[h_{am}]$, $[f_a]$, $[\psi]$, $[\bar\psi]$, die auf dem Rande verschwinden. Es folgen zuerst dann die 20 Feldgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} A^{\alpha\beta} \equiv\ & 2\{c_1(\Lambda^{\ \ \alpha}_{\mu\varkappa}\Lambda^{\mu\varkappa\beta} - 2\Lambda^{\alpha}_{\mu\ \varkappa}\Lambda^{\mu\beta\varkappa}) - c_2\Lambda^{\alpha}_{\ \mu\varkappa}\Lambda^{\beta\varkappa\mu} \\ & - c_3\Lambda^{\alpha}\Lambda^{\beta} + \tfrac{1}{2}g^{\alpha\beta}(c_1\Lambda_{\mu\varkappa\varrho}\Lambda^{\mu\varkappa\varrho} + c_2\Lambda_{\mu\varkappa\varrho}\Lambda^{\mu\varrho\varkappa} \\ & + c_3\Lambda_{\mu}\Lambda^{\mu}) - D_\mu[2c_1\Lambda^{\alpha\mu\beta} + c_2(\Lambda^{\alpha\beta\mu} + \Lambda^{\beta\mu\alpha}) \\ & + c_3(\Lambda^{\alpha}g^{\mu\beta} - \Lambda^{\mu}g^{\alpha\beta})]\} + c_1\{-4f^{\alpha}_{\ \varkappa}f^{\beta\varkappa} \\ & + f_{\varkappa\varrho}f^{\varkappa\varrho}\cdot g^{\alpha\beta}\} - \frac{k}{2i}\left\{\bar\psi l_k\gamma_k\left(\frac{\partial}{\partial x_\varrho} + \frac{i}{\tau}f_\varrho\right)\psi\right. \\ & \left. - \left(\frac{\partial}{\partial x_\varrho} - \frac{i}{\tau}f_\varrho\right)\bar\psi l_k\gamma_k\psi\right\}\cdot(h^{\alpha k}g^{\varrho\beta} - h^{\varrho k}g^{\alpha\beta}) \\ & + \frac{k}{4i}\{D_\varrho\Theta^{\alpha\varrho\beta} - \tfrac{1}{2}\Theta^{\beta\varkappa\varrho}\Lambda^{\ \ \alpha}_{\varkappa\varrho} + \Theta^{\alpha\varkappa\varrho}\Lambda^{\beta}_{\ \varkappa\varrho} \\ & - \tfrac{1}{2}\Theta^{\varkappa\varrho\mu}\Lambda_{\varkappa\varrho\mu}g^{\alpha\beta}\} + \frac{k}{\tau}a^2\cdot g^{\alpha\beta} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

$$A^{\alpha} \equiv 4c_1\delta_\varrho f^{\alpha\varrho} + \frac{k}{\tau}J^{\alpha} = 0. \tag{6}$$

---

* R. Zaycoff, Fernparallelismus und Wellenmechanik I, ZS. f. Phys. **58**, 833, 1929. Im folgenden mit I zitiert.

** A. S. Eddington, Proc. Roy. Soc. (A) **121**, 524, 1928; **122**, 358, 1929.

*** $\mathfrak{Z}$ hat den Wert I (30).

Hier sind: δ_ϱ die Riemannsche Ableitung nach x^ϱ, $D_\varrho = \nabla_\varrho - \Lambda_\varrho$ wobei ∇_ϱ die Einsteinsche Ableitung nach x^ϱ bedeutet, und

$$\Theta_{klm} = \bar{\psi}\, l_k\, l_l\, l_m\, \gamma_k\, \gamma_l\, \gamma_m\, \psi \quad (k \neq l \neq m).$$

Die Gleichungen (5) beschreiben die Gravitations- und Spinphänomene; die Gleichungen (6) die elektromagnetischen Erscheinungen. Dabei ist die Wahl der Konstanten c_1, c_2, c_3, a, k, τ* zuerst beliebig. Ferner sind die Gleichungen (5) von zweiter Ordnung bezüglich h_{am}, von erster Ordnung bezüglich f_a, ψ, $\bar{\psi}$, und die Gleichungen (6) von zweiter Ordnung bezüglich f_a und von erster Ordnung bezüglich h_{am}. Damit ist aber erwiesen, daß sie in der Tat Kausalitätsgleichungen darstellen.

§ 2. Die acht übrigen Gleichungen, welche durch Variation der ψ, $\bar{\psi}$ entstehen, haben nicht den Charakter von Kausalitätsgleichungen, denn sie sind von erster Ordnung bezüglich h_{am}, ψ, $\bar{\psi}$. Sie können jedoch als acht Nebenbedingungen zu den Gleichungen (5), (6) aufgefaßt werden. Nun lauten sie:

$$\frac{1}{k} A \equiv -\frac{1}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x_\varrho} - \frac{i}{\tau} f_\varrho\right)\bar{\psi}\, l_m \gamma_m h^{\varrho m} + \frac{1}{2i} \Lambda_m \bar{\psi}\, l_m \gamma_m + \tfrac{1}{2} M_m \bar{\psi}\, l_m \bar{\gamma}_m = 0, \tag{7}$$

$$\frac{1}{k} \bar{A} \equiv \frac{1}{i} l_m \gamma_m h^{\varrho m}\left(\frac{\partial}{\partial x_\varrho} + \frac{i}{\tau} f_\varrho\right)\psi - \frac{1}{2i} \Lambda_m l_m \gamma_m \psi + \tfrac{1}{2} M_m l_m \bar{\gamma}_m \psi = 0. \tag{8}$$

Hier sind die Größen M_m aus der Formel I (28) bestimmt, und ferner sei noch erwähnt, daß die Beziehungen

$$\Lambda_m \equiv -\delta_\varrho h^{\varrho m}, \quad \delta_a \psi \equiv \frac{\partial \psi}{\partial x^a}, \quad \delta_a \bar{\psi} \equiv \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x^a},$$
$$\delta_a h_{\beta m} \equiv \Gamma\cdot\Gamma_{\beta a, \nu} h^{\nu m} \tag{9}$$

gültig sind. Bei einer infinitesimalen Koordinatentransformation lauten die Variationen der Größen h_{am}, f_a, ψ, $\bar{\psi}$:

$$\left.\begin{aligned} [h_{am}] &= \frac{\partial h_{am}}{\partial x_\varrho}\xi^\varrho + h_{\varrho m}\frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x^a}, \quad [f_a] = \frac{\partial f_a}{\partial x^\varrho}\xi^\varrho + f_\varrho \frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x^a}, \\ [\psi] &= \frac{\partial \psi}{\partial x^\varrho}\xi^\varrho, \\ [\bar{\psi}] &= \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x^\varrho}\xi^\varrho. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

* Die Konstanten a, τ und k haben sehr kleine Werte.

Bei einer infinitesimalen Änderung in der Normierung der Führungspotentiale ψ, $\widetilde{\psi}$ lauten die Variationen:

$$'[h_{\alpha m}] = 0, \quad '[f_\alpha] = \frac{\partial \lambda}{\partial x^\alpha}, \quad '[\psi] = -i\frac{\lambda}{\tau}\psi, \quad '[\widetilde{\psi}] = i\frac{\lambda}{\tau}\widetilde{\psi}. \tag{11}$$

§ 3. Nun folgt:

$$\left.\begin{aligned} &\int\{A^{\alpha\beta}h_{\beta m}[h_{\alpha m}] + A^\alpha[f_\alpha] + A[\psi] + [\widetilde{\psi}]\widetilde{A}\}\sqrt{g}\,dx \equiv 0,\\ &\int\{A^\alpha\,'[f_\alpha] + A\,'[\psi] + '[\widetilde{\psi}]\widetilde{A}\}\sqrt{g}\,dx \equiv 0. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Daraus gehen die fünf Identitäten

$$\left.\begin{aligned} &-\{D_\varrho A^{\varrho\alpha} + A^{\varrho\varkappa}\Lambda^\alpha_{\cdot\varrho\varkappa}\} + f^\alpha_{\cdot\varkappa}A^\varkappa - \delta_\varkappa A^\varkappa . f^\alpha\\ &+ A\,g^{\varrho\alpha}\frac{\partial}{\partial x_\varrho}\psi + g^{\varrho\alpha}\frac{\partial}{\partial x^\varrho}\widetilde{\psi}\widetilde{A} \equiv 0, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

$$-\delta_\varrho A^\varrho - \frac{i}{\tau}A\psi + \frac{i}{\tau}\widetilde{\psi}\widetilde{A} \equiv 0 \tag{14}$$

hervor.

Nun spalten wir $A^{\alpha\beta}$ in zwei Teile auf:

$$A^{\alpha\beta} = 2\,G^{\alpha\beta} + 2\,.\,\varkappa T^{\alpha\beta}, \tag{15}$$

wobei $2\,G^{\alpha\beta}$ derjenige Teil von $A^{\alpha\beta}$ ist, welcher nur die Größen $h_{\alpha m}$ und deren Ableitungen enthält, und $\varkappa = \dfrac{8\pi g}{c_4}$ (g = Newtonsche Gravitationskonstante. Da identisch gilt*

$$D_\varrho G^{\varrho\alpha} + G^{\varrho\varkappa}\Lambda^\alpha_{\cdot\varrho\varkappa} \equiv 0, \tag{16}$$

so gelten auch die Identitäten (13), wenn an Stelle von $A^{\alpha\beta}$ die Größe $2\,\varkappa T^{\alpha\beta}$ gesetzt wird. Es folgt aus (6)

$$\delta_\varrho J^\varrho = 0 \tag{17}$$

und aus (5), (15), (16)

$$D_\varrho T^{\varrho\alpha} + T^{\varrho\varkappa}\Lambda^\alpha_{\cdot\varrho\varkappa} = 0. \tag{18}$$

Nun ergibt sich bei Berücksichtigung von (17)

$$\frac{1}{2k}(\widetilde{\psi}\widetilde{A} + A\psi) = \frac{1}{\sqrt{g}}\mathfrak{D}. \tag{19}$$

Es folgt dann aus (7), (8)

$$\mathfrak{D} = 0. \tag{20}$$

---

* Wenn die Koeffizienten c_1, c_2, c_3 die Bedingung I (16) erfüllen, so wird dann und nur dann $G^{\alpha\beta} \equiv G^{\beta\alpha}$. In diesem und nur in diesem Falle nehmen die Identitäten (16) die klassische Form: $\delta_\varrho G^{\varrho\alpha} \equiv 0$ an. Im allgemeinen sind aber die $G^{\alpha\beta}$ nicht symmetrisch bezüglich α, β, da auch die $T^{\alpha\beta}$ nicht symmetrisch bezüglich α, β sind.

Somit verschwindet die Wirkungsdichte $\mathfrak{D}$ auf Grund der Feldgleichungen*.

Schlußbemerkung. Nach Integration der Kontinuitätsgleichungen (17), (18) und passender Kombination der gefundenen Formeln erhält man die makroskopischen Quantengesetze.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität, 20. Oktober 1929.

Zusatz bei der Korrektur (23. November 1929). Nun wählen wir die Koeffizienten c_1, c_2, c_3, die in $G_{\alpha\beta}$ vorkommen, folgendermaßen:

$$c_1 = -\tfrac{1}{4}(1+\tfrac{1}{3}\alpha), \quad c_2 = -\tfrac{1}{2}(1-\tfrac{1}{3}\alpha), \quad c_3 = 1-\alpha, \tag{21}$$

wo α eine dimensionslose Konstante ist. Dann, und nur dann kann das Beingefüge, wenn ψ, $\widetilde{\psi}$ verschwinden, pseudokartesisch gemacht werden, denn in diesem Falle wird

$$\left.\begin{aligned} G_{\alpha\beta} \equiv & -(R_{\alpha\beta}-\tfrac{1}{2}g_{\alpha\beta}R)+\alpha\{\tfrac{1}{2}g_{\alpha\beta}(-\tfrac{1}{8}\Lambda_{\mu\varkappa\varrho}\Lambda^{\mu\varkappa\varrho}+\tfrac{1}{4}\Lambda_{\mu\varkappa\varrho}\Lambda^{\mu\varrho\varkappa}-\Lambda_\mu\Lambda^\mu)\\ & -\tfrac{1}{8}(\Lambda_{\mu\varkappa\alpha}\Lambda^{\mu\varkappa}_{\ \ .\beta}-2\Lambda_{\alpha\mu\varkappa}\Lambda_\beta^{\ .\mu\varkappa})-\tfrac{1}{4}\Lambda_{\alpha\mu\varkappa}\Lambda_\beta^{\ .\varkappa\mu}+\Lambda_\alpha\Lambda_\beta\\ & +\tfrac{1}{3}(D_\alpha\Lambda_\beta+D_\beta\Lambda_\alpha)-g_{\alpha\beta}D_\mu\Lambda^\mu\}-\frac{\alpha}{2}D_\mu(\tfrac{1}{3}S_{\alpha\beta}^{\ .\ .\mu}-\Lambda_{\alpha\beta}^{\ .\ .\mu})\\ & +\frac{ka^2}{2\tau}g_{\alpha\beta}. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Wir setzen ferner

$$f_\alpha = \varrho\varphi_\alpha, \tag{23}$$

wo die φ_α die mit $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ multiplizierten elektromagnetischen Potentiale darstellen. Erfahrungsgemäß ist

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= \frac{4}{c^2}\sqrt{\frac{\pi g}{1+\frac{1}{3}\alpha}}, & \tau &= \frac{h\sqrt{g}}{\pi e c\sqrt{1+\frac{1}{3}\alpha}},\\ k &= \frac{8gh}{c^3}, & a^2 &= \frac{\lambda_0 \cdot c^2(1-\frac{3}{2}\alpha)}{4\pi e\sqrt{g}\sqrt{1+\frac{1}{3}\alpha}}. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Es bleibt jedoch α noch unbestimmt.

* Denselben Sachverhalt haben wir auch bei der Whittakerschen Theorie.

Zum Ramaneffekt hochschmelzender Substanzen.

Von **A. Petrikaln** und **J. Hochberg** in Riga.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. November 1929.)

Es wurde ein Apparat konstruiert, um die Ramanspektren an geschmolzenen festen Stoffen untersuchen zu können, wobei die nötige Temperatur durch periodisch zirkulierende heiße konzentrierte Schwefelsäure aufrechterhalten wird. Mit dieser Apparatur können Verbindungen untersucht werden, die Schmelzpunkte bis etwa 280° C haben. Die neue Apparatur wurde auf das geschmolzene Eutektikum von Kalium- und Natriumnitrat mit dem Schmelzpunkt 217° C angewandt. Man findet eine Ramanlinie mit der Frequenzdifferenz $\Delta\nu \sim 1045\,\mathrm{cm}^{-1}$, was einer Wellenlänge von 9,6 μ entspricht.

Vor einiger Zeit haben wir eine Vorrichtung zur Beobachtung der Ramanspektren bekanntgegeben*, mit der bei Benutzung einer Uviollampe und zweier Halbzylinderspiegel sich sehr bequem Ramanspektren flüssiger Substanzen, wie auch solcher mit einem Schmelzpunkt bis 100° C, erhalten ließen. Es gibt aber eine Menge fester Stoffe mit Schmelzpunkten über 100° C, die weitgehendes Interesse beanspruchen und die bis jetzt unzugänglich waren. Um auch diese Gruppe von Verbindungen in den Kreis der Beobachtungen hineinziehen zu können, wurde eine besondere Vorrichtung für hohe Temperaturen (bis etwa 280° C) konstruiert.

Die gesamte Anordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Das Belichtungsgefäß *A* ist aus durchsichtigem Quarzglas von Heraeus angefertigt und wie üblich vertikal gestellt. Die Streustrahlung kann durch das angeschmolzene Planquarzglasfenster *F* mit Hilfe des Spiegels *B* in das Kollimatorrohr des Spektrographen hineingeleitet werden. Um die verdampfende Menge der geschmolzenen Versuchssubstanz abfangen zu können, ist das Quarzgefäß durch einen Schliff mit einem 15 cm langen oben offenen Rohr *E* aus Pyrexglas verbunden.

Zwei weitere Schliffe *C* und *D* führen zu einer Vorrichtung, in der dauernd konzentrierte Schwefelsäure von bestimmter Temperatur zirkuliert. Von den Schliffen *C* und *D* anfangend, sind alle anderen Teile der Apparatur aus Pyrexglas angefertigt. Das untere Ansatzrohr *H* (oben verschließbar) dient zum Einfüllen und Entleeren der Schwefelsäure. Der Teil *G* mit der Kugel und mit dem weiteren Ansatzrohr *M* ist als Reservoir vorgesehen, in dem die periodisch zirkulierende Schwefelsäuremenge sich ansammeln und wieder abfließen kann.

---

* H. Petrikaln und J. Hochberg, ZS. phys. Chem. (B) **3**, 217, 1929.

Ein weiteres verschließbares Rohrstück T enthält das Thermometer. Weiter folgt eine Spirale S, die entweder elektrisch oder direkt mit einem Bunsenbrenner L geheizt wird. Es hatte sich gezeigt, daß bei hohen Temperaturen die Gasheizung bequemer und leichter regulierbar war als die elektrische.

Die Zirkulationsrichtung der Schwefelsäure bestimmen zwei Ventile V_1 und V_2, die beide nach unten schließen; zwischen ihnen ist eine Abzweigung K mit einer Kugel als Reservoir; diese Abzweigung ist mittels eines Schliffes mit der Pumpe P verbunden.

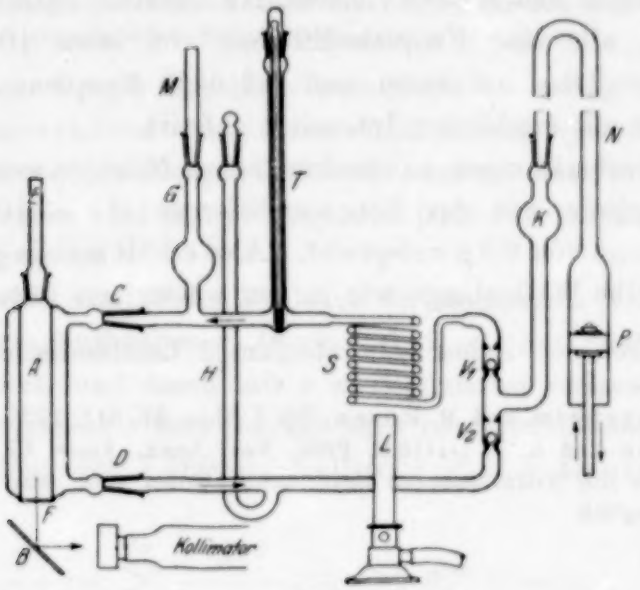


Fig. 1.

Die Amplitude des in Öl laufenden Kolbens wurde so bestimmt, daß die jedesmal verschobene Luftmenge etwa 5 cm^3 betrug. Die Wirkungsweise der Pumpvorrichtung ist ohne weiteres aus der Abbildung verständlich.

Das offene Rohrstück M muß 30 bis 40 cm lang genommen werden, weil nur bei dieser Länge die aufsteigenden Schwefelsäuredämpfe sich wieder vollständig kondensieren; ebenso soll der Teil N nicht zu kurz bemessen werden, weil dann die Säuredämpfe sich auf dem Kolben der Pumpe kondensieren könnten.

Die Schliffe C und D müssen erstens ungefähr 3 bis 4 cm lang sein, weil sonst die heiße Säure die Tendenz hat, sich durch die Schliffe durchzudrängen, und zweitens muß die Außenseite aus Quarz bestehen, weil dann bei der Temperatursteigerung der innere Pyrexteil durch seine größere Ausdehnung die Schliffe sehr gut schließt. Rund um das Quarz-

fenster F herum muß ebenfalls eine Heizvorrichtung (elektrisch geheizte Spirale) vorgesehen werden, weil sonst die Flüssigkeit leicht auf dem kälteren Fenster wieder auskristallisiert.

Diese Apparatur wurde erstmalig auf das Eutektikum von einem Mol Kaliumnitrat und einem Mol Natriumnitrat angewandt; diese Mischung schmilzt bei 217° C. Es lag ein besonderes Interesse vor, gerade diese Mischung zu untersuchen, weil sie die Nitratgruppe enthält, die schon früher, doch nur in wässerigen Lösungen, auf ihr Ramanspektrum untersucht worden war.

Pringsheim und Rosen* fanden, daß Verbindungen, die das Nitration enthalten, alle eine Frequenzdifferenz von etwa 1040 cm^{-1}, entsprechend $\lambda = 9{,}6\ \mu$, aufweisen, und daß diese Frequenz manchmal die einzige ist, die mit merklicher Intensität auftritt.

Unsere Beobachtungen an geschmolzenen Nitraten ergaben nun eine einzige Ramanlinie mit der Frequenzdifferenz $\Delta\nu \sim 1045\ cm^{-1}$, was einer Wellenlänge von 9,6 μ entspricht. Also erhält man in geschmolzenem Zustande dieselbe Wellenlänge wie in den wässerigen Lösungen.

Riga, Photochemisches Laboratorium d. Lettländischen Universität.

---

* P. Pringsheim und B. Rosen, ZS. f. Phys. **51**, 511, 1928. Die Arbeit von R. G. Dickinson und R. T. Dillon, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 334, 1929, in welcher ebenfalls die Nitratlösungen untersucht worden sind, war uns augenblicklich nicht zugänglich.

Zur Dynamik der Saiten und Seile.

Erste Mitteilung.

Plötzliche Belastungsänderungen.

Von **Harry Schmidt** in Köthen.

(Eingegangen am 13. November 1929.)

Zur Erläuterung des der ganzen Untersuchung zugrunde zu legenden Integrationsverfahrens wird zunächst das Beispiel einer rein statischen, stückweise konstanten Lastverteilung behandelt. Alsdann wird die Lösung für den Fall einer plötzlich einsetzenden Belastungsänderung angegeben.

1. Auf dem Prager Physiker- und Mathematikertag habe ich über ein Integrationsverfahren für lineare inhomogene (gewöhnliche oder partielle) Differentialgleichungen berichtet*, das auf einen in einer früheren Arbeit** bewiesenen Satz sich gründet, dem jetzt zweckmäßig die folgende Formulierung gegeben wird.

Sei $F(z)$ eine analytische Funktion der komplexen Variablen z, die lediglich isolierte Nullstellen z_σ ($\sigma = 0, 1, 2, \ldots$) mit Realteilen kleiner als $a > 0$ besitzt, und deren mit z multiplizierter reziproker Wert für unbegrenzt wachsendes z dem Betrage nach beschränkt bleibt. Gilt dann in der Umgebung der s_σ-fachen Nullstelle z_σ die Laurentsche Entwicklung

$$\frac{1}{F(z)} = \sum_{\lambda=1}^{s_\sigma} \frac{A_\lambda^{(\sigma)}}{(z - z_\sigma)^\lambda} + \sum_{k=0}^{\infty} B_k^{(\sigma)} \cdot (z - z_\sigma)^k, \tag{1, 1}$$

so besteht für einen reellen Parameter t die Beziehung

$$\frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{tz}}{F(z)}\, dz = \left\{ \begin{array}{l} \sum_\sigma \sum_{\lambda=1}^{s_\sigma} e^{t z_\sigma} \cdot A_\lambda^{(\sigma)} \cdot \frac{t^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!} \text{ für } t > 0, \\ \frac{1}{2} \cdot \sum_\sigma A_1^{(\sigma)} \text{ für } t = 0, \\ 0 \text{ für } t < 0, \end{array} \right\} \tag{1, 2}$$

die insbesondere für $F(z) = z$ die einfache Form

$$\frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{tz}}{z}\, dz = \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ für } t > 0, \\ \frac{1}{2} \text{ für } t = 0, \\ 0 \text{ für } t < 0 \end{array} \right\} \tag{1, 21}$$

annimmt.

---

* Vgl. das in der ZS. f. angew. Math. u. Mech. **9**, Nr. 6, 1929, erscheinende Referat.

** H. Schmidt, ZS. f. Phys. **39**, 474, 1926.

Den Gegenstand der mit der vorliegenden Mitteilung beginnenden Arbeitsreihe bildet nun die Anwendung des in Rede stehenden Verfahrens auf die Behandlung von dynamischen Belastungsfällen bei homogenen elastischen Saiten bzw. Seilen*, die im Hinblick auf ihre physikalische bzw. technische Bedeutung von Interesse sind.

Das der Betrachtung zugrunde zu legende Seil, dessen Eigengewicht der Einfachheit halber vernachlässigt werde, möge sich im ungestörten Zustand längs der X-Achse von $x = 0$ bis $x = l$ erstrecken; seine Masse pro Längeneinheit werde mit ϱ bezeichnet, und die an den beiden Enden übertragene Zugspannung werde S genannt. Alsdann genügt die vertikale Auslenkung $w(x, t)$ dieses Seiles bei Nichtberücksichtigung sämtlicher Reibungswiderstände der linearen Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - c^2 \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \frac{1}{\varrho} \cdot p(x, t), \tag{1, 3}$$

in der $p(x, t)$ die auf die Längeneinheit bezogene Belastung mißt, und in der zur Abkürzung

$$c^2 = \frac{S}{\varrho} \tag{1, 31}$$

gesetzt wurde. Überdies ist die als Lösung dieser Gleichung zu bestimmende Funktion $w(x, t)$ den beiden Randbedingungen

$$[w(x, t)]_{x=0} = [w(x, t)]_{x=l} = 0 \tag{1, 32}$$

sowie den beiden Anfangsbedingungen

$$[w(x, t)]_{t=0} = \left[\frac{\partial w}{\partial t}\right]_{t=0} = 0 \tag{1, 33}$$

zu unterwerfen.

2. Zur Erläuterung unseres Integrationsverfahrens behandeln wir zunächst den rein statischen Fall einer zeitlich unveränderlichen, stückweise konstanten Lastverteilung, wie sie durch den einfachen Ansatz

$$p(x, t) = p_1(x) = \left\{\begin{array}{l} 0 \text{ für } 0 < x < \xi, \\ p_0 \text{ für } \xi < x < \xi + \delta, \\ 0 \text{ für } \xi + \delta < x < l \end{array}\right\} \tag{2, 1}$$

mit den festen Größen p_0, ξ und δ unter der Voraussetzung

$$0 < \xi < \xi + \delta < l \tag{2, 11}$$

---

* Auf weitere Anwendungsmöglichkeiten, die überaus zahlreich sind, wird in besonderen Veröffentlichungen eingegangen werden.

charakterisiert werden kann. Wegen (1, 21) läßt sich aber offenbar (2, 1) in der Form

$$p_1(x) = \frac{p_0}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-\xi)\cdot z}}{z}\, dz - \frac{p_0}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-\xi-\vartheta)\cdot z}}{z}\, dz \quad (2,\ 12)$$

schreiben, und so läuft demnach das zu lösende Problem auf die Aufgabe hinaus, diejenige Funktion $w(x, t) = w_1(x)$ zu finden, die der Differentialgleichung

$$-c^2 \cdot \frac{d^2 w_1}{dx^2} = \frac{p_0}{\varrho} \cdot \left\{ \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-\xi)\cdot z}}{z}\, dz - \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-\xi-\vartheta)\cdot z}}{z}\, dz \right\} \quad (2,\ 2)$$

sowie den beiden Randbedingungen

$$[w_1(x)]_{x=0} = [w_1(x)]_{x=l} = 0 \quad (2,\ 21)$$

genügt. Nun ist die die Forderungen

$$[u_1(x; z)]_{x=0} = [u_1(x; z)]_{x=l} = 0$$

erfüllende Lösung der Gleichung

$$-c^2 \cdot \frac{d^2 u_1}{dx^2} = e^{xz}$$

durch

$$u_1(x; z) = \frac{1}{l c^2 z^2} \cdot \{ -l \cdot e^{xz} + x \cdot e^{lz} + (l - x) \}$$

gegeben, so daß wir auf Grund des linearen Superpositionsprinzips für die gesuchte Funktion $w_1(x)$ zunächst den Ausdruck

$$w_1(x) = \frac{p_0}{\varrho l c^2} \cdot W_1(x) \quad (2,\ 3)$$

mit

$$\left.\begin{aligned} W_1(x) = &-l \cdot \left\{ \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-\xi)\cdot z}}{z^3}\, dz - \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-\xi-\vartheta)\cdot z}}{z^3}\, dz \right\} \\ &+ x \cdot \left\{ \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(l-\xi)\cdot z}}{z^3}\, dz - \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(l-\xi-\vartheta)\cdot z}}{z^3}\, dz \right\} \\ &+ (l - x) \cdot \left\{ \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{-\xi\cdot z}}{z^3}\, dz - \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{-(\xi+\vartheta)\cdot z}}{z^3}\, dz \right\} \end{aligned}\right\} \quad (2,\ 31)$$

erhalten. Anwendung von (1, 2) liefert aber unter Beachtung der Voraussetzungen (2, 11) sofort die vier Relationen

$$\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{(x-\xi)\cdot z}}{z^3}\,dz = \begin{cases}\frac{1}{2}\cdot(x-\xi)^2 & \text{für } x \geqq \xi,\\ 0 & \text{für } x \leqq \xi;\end{cases}$$

$$\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{(x-\xi-\delta)\cdot z}}{z^3}\,dz = \begin{cases}\frac{1}{2}\cdot(x-\xi-\delta)^2 & \text{für } x \geqq \xi+\delta,\\ 0 & \text{für } x \leqq \xi+\delta;\end{cases}$$

$$\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{(l-\xi)\cdot z}}{z^3}\,dz = \frac{1}{2}\cdot(l-\xi)^2;$$

$$\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{(l-\xi-\delta)\cdot z}}{z^3}\,dz = \frac{1}{2}\cdot(l-\xi-\delta)^2,$$

während die beiden letzten der auf der rechten Seite von (2, 31) auftretenden Integrale verschwinden. Infolgedessen wird

$$W_1^*(x) = \begin{cases}\left(l-\xi-\frac{\delta}{2}\right)\cdot\delta\cdot x & \text{für } 0 \leq x \leq \xi,\\ \left(l-\xi-\frac{\delta}{2}\right)\cdot\delta\cdot x-\frac{l}{2}\cdot(x-\xi)^2 & \text{für } \xi \leq x \leqq \xi+\delta,\\ \delta\cdot\left(\xi+\frac{\delta}{2}\right)\cdot(l-x) & \text{für } \xi+\delta \leq x \leqq l,\end{cases} \qquad (2,\,4)$$

womit die vollständige Lösung für unseren statischen Belastungsfall† aufgefunden ist.

Um aus (2, 3) mit (2, 4) die Durchbiegung $w_1^*(x)$ des Seiles unter der Einwirkung einer an der Stelle $x = \xi$ lokalisierten Einzellast vom Betrage P_0 zu entnehmen, haben wir in bekannter Weise

$$p_0 = \frac{P_0}{\delta} \qquad (2,\,5)$$

zu setzen sowie den Grenzübergang $\delta \to 0$ zu vollziehen, was die Beziehung

$$w_1^*(x) = \frac{P_0}{\varrho\, l\, c^2}\cdot W_1^*(x) \qquad (2,\,6)$$

† Von der hier lediglich der Einfachheit halber gemachten Voraussetzung einer stückweise konstanten Lastverteilung kann man sich übrigens leicht befreien, worauf jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

mit

$$W_1^*(x) = \begin{cases} (l-\xi)\cdot x & \text{für} \quad 0 \leqq x \leqq \xi, \\ \xi\cdot(l-x) & \text{für} \quad \xi \leqq x \leqq l \end{cases} \qquad (2,\,61)$$

liefert.

3. Bevor wir uns nun der Betrachtung dynamischer Belastungsfälle zuwenden, soll zunächst zur Vorbereitung diejenige Lösung von

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - c^2\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = e^{\lambda\cdot x+\mu\cdot t} \qquad (3,\,1)$$

ermittelt werden, die den Randbedingungen

$$[u(x,t;\lambda,\mu)]_{x=0} = [u(x,t;\lambda,\mu)]_{x=l} = 0 \qquad (3,\,11)$$

sowie den Anfangsbedingungen

$$[u(x,t;\lambda,\mu)]_{t=0} = \left[\frac{\partial u}{\partial t}\right]_{t=0} = 0 \qquad (3,\,12)$$

genügt. Als partikuläres Integral von (3, 1) ergibt sich sofort

$$u_1(x,t;\lambda,\mu) = \frac{e^{\lambda\cdot x+\mu\cdot t}}{\mu^2 - c^2\cdot\lambda^2}, \qquad (3,\,2)$$

und da die zugehörige homogene Gleichung

$$\frac{\partial^2 u_0}{\partial t^2} - c^2\cdot\frac{\partial^2 u_0}{\partial x^2} = 0 \qquad (3,\,3)$$

durch

$$u_0(x,t;\mu) = e^{\gamma\cdot x+\mu\cdot t}$$

mit

$$\gamma = \pm\frac{\mu}{c}$$

gelöst wird, so ist zur Erfüllung der Randbedingungen (3, 11)

$$u^{(1)}(x,t;\lambda,\mu) = \frac{e^{\mu\cdot t}}{\mu^2 - c^2\cdot\lambda^2}\cdot\left\{e^{\lambda\cdot x} + A\cdot e^{\frac{\mu}{c}\cdot x} + B\cdot e^{-\frac{\mu}{c}\cdot x}\right\}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} A + B &= -1, \\ A\cdot e^{\frac{\mu}{c}\cdot l} + B\cdot e^{-\frac{\mu}{c}\cdot l} &= -e^{\lambda\cdot l} \end{aligned}\right\} \qquad (3,\,4)$$

zu setzen. Hieraus berechnet sich

$$A = \frac{e^{-\frac{\mu}{c}\cdot l} - e^{\lambda\cdot l}}{e^{\frac{\mu}{c}\cdot l} - e^{-\frac{\mu}{c}\cdot l}}, \qquad B = \frac{e^{\lambda\cdot l} - e^{\frac{\mu}{c}\cdot l}}{e^{\frac{\mu}{c}\cdot l} - e^{-\frac{\mu}{c}\cdot l}}, \qquad (3,\,41)$$

und so erhalten wir nach einfacher Umformung

$$u^{(1)}(x,t;\lambda,\mu) = \frac{e^{\mu\cdot t}}{\mu^2 - c^2\cdot\lambda^2}\cdot f(x;\lambda,\mu) \qquad (3,\,5)$$

mit

$$f(x;\lambda,\mu) = e^{\lambda\cdot x} - e^{\lambda\cdot l}\cdot\frac{e^{\frac{\mu}{c}\cdot x} - e^{-\frac{\mu}{c}\cdot x}}{e^{\frac{\mu}{c}\cdot l} - e^{-\frac{\mu}{c}\cdot l}} - \frac{e^{\frac{\mu}{c}\cdot(l-x)} - e^{-\frac{\mu}{c}\cdot(l-x)}}{e^{\frac{\mu}{c}\cdot l} - e^{-\frac{\mu}{c}\cdot l}}. \quad (3,51)$$

Demnach wird

$$[u^{(1)}(x,t;\lambda,\mu)]_{t=0} = \frac{f(x;\lambda,\mu)}{\mu^2 - c^2\cdot\lambda^2},$$

$$\left[\frac{\partial u^{(1)}}{\partial t}\right]_{t=0} = \frac{\mu}{\mu^2 - c^2\cdot\lambda^2}\cdot f(x;\lambda,\mu),$$

so daß zur Erfüllung der Anfangsbedingungen (3, 12)

$$u(x,t;\lambda,\mu) = u^{(1)}(x,t;\lambda,\mu) + u_0^{(1)}(x,t;\lambda,\mu) \quad (3,6)$$

zu setzen ist, unter $u_0^{(1)}(x,t;\lambda,\mu)$ diejenige Lösung der homogenen Gleichung (3, 3) verstanden, die den Bedingungen

$$[u_0^{(1)}(x,t;\lambda,\mu)]_{x=0} = [u_0^{(1)}(x,t;\lambda,\mu)]_{x=l} = 0$$

und

$$[u_0^{(1)}(x,t;\lambda,\mu)]_{t=0} = -\frac{f(x;\lambda,\mu)}{\mu^2 - c^2\cdot\lambda^2},$$

$$\left[\frac{\partial u_0^{(1)}}{\partial t}\right]_{t=0} = -\frac{\mu}{\mu^2 - c^2\cdot\lambda^2}\cdot f(x;\lambda,\mu)$$

genügt. Dies führt in bekannter Weise * zu dem Ansatz

$$u_0^{(1)}(x,t;\lambda,\mu) = -\sum_{\nu=1}^{\infty}\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\left\{A_\nu\cdot\cos\left(\frac{\nu\pi c t}{l}\right) + B_\nu\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi c t}{l}\right)\right\} \quad (3,61)$$

mit

$$A_\nu = \frac{2}{l\cdot(\mu^2 - c^2\cdot\lambda^2)}\cdot\int_0^l f(x;\lambda,\mu)\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)dx,$$

$$B_\nu = \frac{2\mu}{\nu\pi c\cdot(\mu^2 - c^2\cdot\lambda^2)}\cdot\int_0^l f(x;\lambda,\mu)\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)dx;$$

und da mit (3, 51) und (3, 41)

$$\int_0^l f(x;\lambda,\mu)\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)dx = \frac{\nu\pi l}{\nu^2\pi^2 + l^2\cdot\lambda^2}\cdot\{1 - (-1)^\nu\cdot e^{l\cdot\lambda}\}$$

$$+ \frac{\nu\pi l c^2}{\nu^2\pi^2 c^2 + l^2\mu^2}\cdot\left\{A + B - (-1)^\nu\cdot\left[A\cdot e^{\frac{\mu}{c}\cdot l} + B\cdot e^{-\frac{\mu}{c}\cdot l}\right]\right\}$$

* Vgl. z. B. Ph. Frank und R. v. Mises, Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik, Bd. II, S. 681 (Braunschweig 1927).

oder wegen (3, 4)

$$\int_0^l f(x;\lambda,\mu)\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)dx = \frac{\nu\pi l}{\nu^2\pi^2+l^2\cdot\lambda^2}\cdot\{1-(-1)^\nu\cdot e^{l\cdot\lambda}\}$$

$$-\frac{\nu\pi l c^2}{\nu^2\pi^2c^2+l^2\mu^2}\cdot\{1-(-1)^\nu\cdot e^{l\cdot\lambda}\}$$

gilt, so wird

$$A_\nu = \frac{2\nu\pi l^2}{(\nu^2\pi^2+l^2\lambda^2)\cdot(\nu^2\pi^2c^2+l^2\mu^2)}\cdot\{1-(-1)^\nu\cdot e^{l\lambda}\},$$

$$B_\nu = \frac{2\mu l^3}{c\cdot(\nu^2\pi^2+l^2\lambda^2)\cdot(\nu^2\pi^2c^2+l^2\mu^2)}\cdot\{1-(-1)^\nu\cdot e^{l\lambda}\},$$

womit dann (3, 6) unter Beachtung von (3, 5), (3, 51) und (3, 61) als definitive Lösung des eingangs formulierten Problems den Ausdruck

$$\begin{aligned}u(x,t;\lambda,\mu) &= \frac{e^{\mu t}}{\mu^2-c^2\lambda^2}\cdot\left\{e^{\lambda\cdot x}-e^{\lambda\cdot l}\cdot\frac{e^{\frac{\mu}{c}\cdot x}-e^{-\frac{\mu}{c}\cdot x}}{e^{\frac{\mu}{c}\cdot l}-e^{-\frac{\mu}{c}\cdot l}}-\frac{e^{\frac{\mu}{c}\cdot(l-x)}-e^{-\frac{\mu}{c}\cdot(l-x)}}{e^{\frac{\mu}{c}\cdot l}-e^{-\frac{\mu}{c}\cdot l}}\right\}\\ &-\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2l^2\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)}{c\cdot(\nu^2\pi^2+l^2\lambda^2)\cdot(\nu^2\pi^2c^2+l^2\mu^2)}\cdot\left\{\nu\pi c\cdot\cos\left(\frac{\nu\pi ct}{l}\right)+\mu\cdot l\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi ct}{l}\right)\right\}\\ &+\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2l^2\cdot(-1)^\nu\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)}{c\cdot(\nu^2\pi^2+l^2\lambda^2)\cdot(\nu^2\pi^2c^2+l^2\mu^2)}\\ &\cdot e^{\lambda\cdot l}\cdot\left\{\nu\pi c\cdot\cos\left(\frac{\nu\pi ct}{l}\right)+\mu l\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi ct}{l}\right)\right\}\end{aligned} \qquad (3,7)$$

liefert.

4. Das im zweiten Abschnitt behandelte Beispiel werde nunmehr dahin modifiziert, daß die in (2, 1) verzeichnete lokale Lastverteilung $p_1(x)$ erst im Zeitpunkt $t = 0$ auf das zuvor unbelastete Seil einzuwirken beginnt. Dann ist also in (1, 3)

$$p(x,t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t<0,\\ p_1(x) & \text{für } t>0 \end{cases} \qquad (4,1)$$

zu setzen, wofür auf Grund von (1, 21)

$$p(x,t) = \frac{p_1(x)}{2\pi i}\cdot\int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty}\frac{e^{t\zeta}}{\zeta}\,d\zeta$$

oder wegen (2, 12)

$$p(x,t) = \frac{p_0}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{d\xi}{\xi \,.\, 2\pi i} \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{xz+t\zeta-\xi z}}{z}\, dz - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{xz+t\zeta-(\xi+\vartheta)\cdot z}}{z}\, dz \right\} \quad (4,\,2)$$

geschrieben werden kann. Anwendung des linearen Superpositionsprinzips liefert demnach unter Berücksichtigung von (3, 1) und (3, 7) als die den Bedingungen (1, 32) und (1, 33) genügende Lösung von (1, 3) mit (4, 2) zunächst den Ausdruck

$$w(x,t) = \frac{p_0}{\varrho} \cdot W^*(x,t) \quad (4,\,3)$$

mit

$$W^*(x,t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{t\zeta}}{\xi} \cdot \sum_{n=1}^{6} J_n(\xi)\, d\xi + \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{1}{\xi} \cdot \sum_{n=1}^{4} J_n^*(\xi)\, d\xi, \quad (4,\,31)$$

falls zur Abkürzung

$$J_1(\xi) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-\xi)z}}{z \,.\, (\xi^2 - c^2 z^2)}\, dz,$$

$$J_2(\xi) = -\frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-l-\vartheta)z}}{z \,.\, (\xi^2 - c^2 z^2)}\, dz,$$

$$J_3(\xi) = -\frac{e^{\frac{x}{c}\zeta} - e^{-\frac{x}{c}\zeta}}{e^{\frac{l}{c}\zeta} - e^{-\frac{l}{c}\zeta}} \cdot \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(l-\xi)z}}{z \,.\, (\xi^2 - c^2 z^2)}\, dz,$$

$$J_4(\xi) = \frac{e^{\frac{x}{c}\zeta} - e^{-\frac{x}{c}\zeta}}{e^{\frac{l}{c}\zeta} - e^{-\frac{l}{c}\zeta}} \cdot \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(l-\xi-\vartheta)z}}{z \,.\, (\xi^2 - c^2 z^2)}\, dz,$$

$$J_5(\xi) = -\frac{e^{\frac{l-x}{c}\zeta} - e^{-\frac{l-x}{c}\zeta}}{e^{\frac{l}{c}\zeta} - e^{-\frac{l}{c}\zeta}} \cdot \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{-\xi z}}{z \,.\, (\xi^2 - c^2 z^2)}\, dz,$$

$$J_6(\xi) = \frac{e^{\frac{l-x}{c}\zeta} - e^{-\frac{l-x}{c}\zeta}}{e^{\frac{l}{c}\zeta} - e^{-\frac{l}{c}\zeta}} \cdot \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{-(\xi+\vartheta)z}}{z \,.\, (\xi^2 - c^2 z^2)}\, dz$$

sowie

$$J_1^*(\xi) = -\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{g_\nu(\xi)}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{-\xi z}}{z \cdot (\nu^2\pi^2 + l^2 z^2)}\, dz,$$

$$J_2^*(\xi) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{g_\nu(\xi)}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{-(\xi+\delta)\cdot z}}{z \cdot (\nu^2\pi^2 + l^2 z^2)}\, dz,$$

$$J_3^*(\xi) = \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^\nu \cdot \frac{g_\nu(\xi)}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(l-\xi)\cdot z}}{z \cdot (\nu^2\pi^2 + l^2 z^2)}\, dz,$$

$$J_4^*(\xi) = -\sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^\nu \cdot \frac{g_\nu(\xi)}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(l-\xi-\delta)z}}{z \cdot (\nu^2\pi^2 + l^2 z^2)}\, dz$$

mit

$$g_\nu(\xi) = \frac{2l^2 \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)}{c \cdot (\nu^2\pi^2 c^2 + l^2\xi^2)} \cdot \left\{\nu\pi c \cdot \cos\left(\frac{\nu\pi ct}{l}\right) + l\xi \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi ct}{l}\right)\right\}$$

gesetzt wird. Gemäß (1, 2) gilt nun wegen (2, 11) zunächst

$$J_5(\xi) = J_6(\xi) = J_1^*(\xi) = J_2^*(\xi) = 0; \qquad (4, 32)$$

ferner wird aus gleichem Grunde

$$\frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(l-\xi)z}}{z \cdot (\nu^2\pi^2 + l^2 z^2)}\, dz = \frac{1}{l^2} \cdot \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(l-\xi)z}}{z \cdot \left(z - \frac{i\nu\pi}{l}\right) \cdot \left(z + \frac{i\nu\pi}{l}\right)}\, dz$$

$$= \frac{1}{\nu^2\pi^2} - \frac{1}{\nu^2\pi^2} \cdot \frac{e^{\frac{l-\xi}{l} i\nu\pi} + e^{-\frac{l-\xi}{l} i\nu\pi}}{2}$$

$$= \frac{1}{\nu^2\pi^2} \cdot \left\{1 - (-1)^\nu \cdot \cos\left(\frac{\nu\pi\xi}{l}\right)\right\}$$

sowie ebenso

$$\frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(l-\xi-\delta)z}}{z \cdot (\nu^2\pi^2 + l^2 z^2)}\, dz = \frac{1}{\nu^2\pi^2} \cdot \left\{1 - (-1)^\nu \cdot \cos\left[\frac{\nu\pi(\xi+\delta)}{l}\right]\right\},$$

womit wir

$$\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{1}{\xi}\{J_3^*(\xi)+J_4^*(\xi)\}\,d\xi=\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2}{\nu\pi}\cdot\left\{\cos\left[\frac{\nu\pi(\xi+\delta)}{l}\right]-\cos\left[\frac{\nu\pi\xi}{l}\right]\right\}$$

$$\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\left\{\cos\left(\frac{\nu\pi ct}{l}\right)\cdot\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{1}{\xi\cdot\left(\xi-\frac{i\nu\pi c}{l}\right)\cdot\left(\xi+\frac{i\nu\pi c}{l}\right)}\,d\xi\right.$$

$$\left.+\frac{l}{\nu\pi c}\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi ct}{l}\right)\cdot\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{1}{\left(\xi-\frac{i\nu\pi c}{l}\right)\cdot\left(\xi+\frac{i\nu\pi c}{l}\right)}\,d\xi\right\}$$

erhalten. Abermalige Anwendung von (1, 2) liefert aber

$$\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{1}{\xi\cdot\left(\xi-\frac{i\nu\pi c}{l}\right)\cdot\left(\xi+\frac{i\nu\pi c}{l}\right)}\,d\xi$$

$$=\frac{1}{2}\cdot\left\{-\frac{l^2}{i^2\nu^2\pi^2c^2}+\frac{l^2}{2\,i^2\nu^2\pi^2c^2}+\frac{l^2}{2\,i^2\nu^2\pi^2c^2}\right\}=0$$

und

$$\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{1}{\left(\xi-\frac{i\nu\pi c}{l}\right)\cdot\left(\xi+\frac{i\nu\pi c}{l}\right)}\,d\xi=\frac{1}{2}\cdot\left\{\frac{l}{2\,i\nu\pi c}-\frac{l}{2\,i\nu\pi c}\right\}=0,$$

so daß

$$\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{1}{\xi}\cdot\{J_3^*(\xi)+J_4^*(\xi)\}\,d\xi=0 \qquad (4,\,33)$$

gilt. Mit (4, 32) und (4, 33) vereinfacht sich (4, 31) zu

$$W^*(x,t)=\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{\xi}}{\xi}\cdot\sum_{n=1}^{4}J_n(\xi)\,d\xi,$$

und da wiederum wegen (1, 2) und (2, 11)

$$J_1(\xi) = \begin{cases} \dfrac{1}{\zeta^2} - \dfrac{e^{\frac{x-\xi}{c}\zeta}}{2\zeta^2} - \dfrac{e^{-\frac{x-\xi}{c}\zeta}}{2\zeta^2} & \text{für } x > \xi, \\ 0 \text{ für } x < \xi; \end{cases}$$

$$J_2(\xi) = \begin{cases} -\dfrac{1}{\zeta^2} + \dfrac{e^{\frac{x-(\xi+\delta)}{c}\zeta}}{2\zeta^2} + \dfrac{e^{-\frac{x-(\xi+\delta)}{c}\zeta}}{2\zeta^2} & \text{für } x > \xi+\delta, \\ 0 \text{ für } x < \xi+\delta; \end{cases}$$

$$J_3(\xi) = -\frac{e^{\frac{x}{c}\zeta} - e^{-\frac{x}{c}\zeta}}{e^{\frac{l}{c}\zeta} - e^{-\frac{l}{c}\zeta}} \cdot \left\{ \frac{1}{\zeta^2} - \frac{e^{\frac{l-\xi}{c}\zeta}}{2\zeta^2} - \frac{e^{-\frac{l-\xi}{c}\zeta}}{2\zeta^2} \right\};$$

$$J_4(\xi) = \frac{e^{\frac{x}{c}\zeta} - e^{-\frac{x}{c}\zeta}}{e^{\frac{l}{c}\zeta} - e^{-\frac{l}{c}\zeta}} \cdot \left\{ \frac{1}{\zeta^2} - \frac{e^{\frac{l-(\xi+\delta)}{c}\zeta}}{2\zeta^2} - \frac{e^{-\frac{l-(\xi+\delta)}{c}\zeta}}{2\zeta^2} \right\}$$

wird, so erhalten wir nach einfachen Umformungen

$$W^*(x,t) = \begin{Bmatrix} W_1^*(x,t) \text{ für } 0 \leq x \leq \xi, \\ W_2^*(x,t) \text{ für } \xi \leq x \leq \xi+\delta, \\ W_3^*(x,t) \text{ für } \xi+\delta \leq x \leq l \end{Bmatrix} \tag{4, 4}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} W_1^*(x,t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{t\zeta} \cdot \frac{e^{\frac{x-\xi}{c}\zeta} \cdot \left(1 - e^{-\frac{2x}{c}\zeta}\right) \cdot \left(1 + e^{-\frac{2(l-\xi)}{c}\zeta}\right)}{2\zeta^3 \cdot \left(1 - e^{-\frac{2l}{c}\zeta}\right)} d\zeta \\ - \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{t\zeta} \cdot \frac{e^{\frac{x-(\xi+\delta)}{c}\zeta} \cdot \left(1 - e^{-\frac{2x}{c}\zeta}\right) \cdot \left(1 + e^{-2\cdot\frac{l-(\xi+\delta)}{c}\zeta}\right)}{2\zeta^3 \cdot \left(1 - e^{-\frac{2l}{c}\zeta}\right)} d\zeta \end{aligned}\right\} \tag{4, 41}$$

sowie

$$\left.\begin{aligned} W_2^*(x,t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{t\zeta}}{\zeta^3} d\zeta \\ - \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{t\zeta} \cdot \frac{e^{-\frac{x-\xi}{c}\zeta} \cdot \left(1 - e^{-\frac{2(l-x)}{c}\zeta}\right) \cdot \left(1 + e^{-\frac{2\xi}{c}\zeta}\right)}{2\zeta^3 \cdot \left(1 - e^{-\frac{2l}{c}\zeta}\right)} d\zeta \\ - \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{t\zeta} \cdot \frac{e^{\frac{x-(\xi+\delta)}{c}\zeta} \cdot \left(1 - e^{-\frac{2x}{c}\zeta}\right) \cdot \left(1 + e^{-2\cdot\frac{l-(\xi+\delta)}{c}\zeta}\right)}{2\zeta^3 \cdot \left(1 - e^{-\frac{2l}{c}\zeta}\right)} d\zeta \end{aligned}\right\} \tag{4, 42}$$

und

$$\left.\begin{aligned} & W_3^*(x,t) \\ &= -\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{t\zeta}\cdot\frac{e^{-\frac{x-\xi}{c}\zeta}\cdot\left(1-e^{-\frac{2(l-x)}{c}\zeta}\right)\cdot\left(1+e^{-\frac{2\xi}{c}\zeta}\right)}{2\zeta^3\cdot\left(1-e^{-\frac{2l}{c}\zeta}\right)}\,d\xi \\ &+\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{t\zeta}\cdot\frac{e^{-\frac{x-(\xi+\delta)}{c}\zeta}\cdot\left(1-e^{-\frac{2(l-x)}{c}\zeta}\right)\cdot\left(1+e^{-\frac{2(\xi+\delta)}{c}\zeta}\right)}{2\zeta^3\cdot\left(1-e^{-\frac{2l}{c}\zeta}\right)}\,d\xi. \end{aligned}\right\} \quad (4,43)$$

Man sieht sofort, daß für sämtliche unter den vorstehenden Integralen als Faktoren von $e^{t\zeta}$ auftretenden Funktionen von ξ die zur Anwendbarkeit von (1, 2) erforderlichen Voraussetzungen erfüllt sind. Die Pole dieser Funktionen sind durch

$$\xi_0 = 0 \text{ und } \xi_\nu = \pm\nu\pi i\cdot\frac{c}{l}\ (\nu = 1, 2, 3, \ldots)$$

gegeben, und in ihrer Umgebung bestehen in Analogie zu (1, 1) die Reihenentwicklungen

$$\frac{e^{\frac{x-\xi}{c}\zeta}\cdot\left(1-e^{-\frac{2x}{c}\zeta}\right)\cdot\left(1+e^{-\frac{2(l-\xi)}{c}\zeta}\right)}{2\zeta^3\cdot\left(1-e^{-\frac{2l}{c}\zeta}\right)}$$

$$= \frac{x}{l}\cdot\frac{1}{\zeta^3} + \frac{x}{6lc^2}\cdot(x^2+3\xi^2-6l\xi+2l^2)\cdot\frac{1}{\zeta}+\cdots$$

$$= -\frac{l^2}{\nu^3\pi^3c^2}\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\cos\left(\frac{\nu\pi\xi}{l}\right)\cdot\frac{1}{\zeta\mp\nu\pi i\cdot\frac{c}{l}}+\cdots$$

sowie

$$\frac{e^{-\frac{x-\xi}{c}\zeta}\cdot\left(1-e^{-\frac{2(l-x)}{c}\zeta}\right)\cdot\left(1+e^{-\frac{2\xi}{c}\zeta}\right)}{2\zeta^3\cdot\left(1-e^{-\frac{2l}{c}\zeta}\right)}$$

$$= \frac{l-x}{l}\cdot\frac{1}{\zeta^3} + \frac{l-x}{6lc^2}\cdot(x^2+3\xi^2-2lx)\cdot\frac{1}{\zeta}+\cdots$$

$$= \frac{l^2}{\nu^3\pi^3c^2}\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\cos\left(\frac{\nu\pi\xi}{l}\right)\cdot\frac{1}{\zeta\mp\nu\pi i\cdot\frac{c}{l}}+\cdots$$

Entsprechende Entwicklungen erhält man hieraus durch Ersatz von ξ durch $\xi + \delta$, und mit (1, 2) geht daher für $t > 0$ die Relation (4, 41) in

$$W_1^*(x,t) = \frac{x}{6\,l\,c^2}\cdot\{3\,\xi^2 - 3\,(\xi+\delta)^2 - 6\,l\,\xi + 6\,l\,(\xi+\delta)\}$$

$$-\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2\,l^2}{\nu^3\,\pi^3\,c^2}\cdot\left\{\cos\left(\frac{\nu\,\pi\,\xi}{l}\right) - \cos\left[\frac{\nu\,\pi\,(\xi+\delta)}{l}\right]\right\}\cdot\sin\left(\frac{\nu\,\pi\,x}{l}\right)\cdot\cos\left(\frac{\nu\,\pi\,c\,t}{l}\right),$$

ferner (4, 42) in

$$W_2^*(x,t) = \frac{t^2}{2} - \frac{l-x}{l}\cdot\frac{t^2}{2} - \frac{l-x}{6\,l\,c^2}\cdot(x^2 + 3\,\xi^2 - 2\,l\,x)$$

$$-\frac{x}{l}\cdot\frac{t^2}{2} - \frac{x}{6\,l\,c^2}\cdot\{x^2 + 3\,(\xi+\delta)^2 - 6\,l\,(\xi+\delta) + 2\,l^2\}$$

$$-\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2\,l^2}{\nu^3\,\pi^3\,c^2}\cdot\left\{\cos\left(\frac{\nu\,\pi\,\xi}{l}\right) - \cos\left[\frac{\nu\,\pi\,(\xi+\delta)}{l}\right]\right\}\cdot\sin\left(\frac{\nu\,\pi\,x}{l}\right)\cdot\cos\left(\frac{\nu\,\pi\,c\,t}{l}\right)$$

sowie (4, 43) in

$$W_3^*(x,t) = -\frac{l-x}{6\,l\,c^2}\cdot\{3\,\xi^2 - 3\,.\,(\xi+\delta)^2\}$$

$$-\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2\,l^2}{\nu^3\,\pi^3\,c^2}\cdot\left\{\cos\left(\frac{\nu\,\pi\,\xi}{l}\right) - \cos\left[\frac{\nu\,\pi\,(\xi+\delta)}{l}\right]\right\}\cdot\sin\left(\frac{\nu\,\pi\,x}{l}\right)\cdot\cos\left(\frac{\nu\,\pi\,c\,t}{l}\right)$$

über, während für $t < 0$

$$W_1^*(x,t) = W_2^*(x,t) = W_3^*(x,t) = 0$$

gilt. Setzen wir schließlich

$$W_0(x,t) = -\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2\,l^3}{\nu^3\,\pi^3}\cdot\left\{\cos\left(\frac{\nu\,\pi\,\xi}{l}\right) - \cos\left[\frac{\nu\,\pi\,(\xi+\delta)}{l}\right]\right\}\cdot\sin\left(\frac{\nu\,\pi\,x}{l}\right)\cdot\cos\left(\frac{\nu\,\pi\,c\,t}{l}\right) \qquad (4,5)$$

sowie

$$W(x,t) = l\,c^2\,.\,W^*(x,t),$$

so können wir die vollständige Lösung des hier behandelten dynamischen Problems unter Beachtung von (2, 4), (4, 3) und (4, 4) in der Form

$$w(x,t) = \frac{p_0}{\varrho\,l\,c^2}\cdot W(x,t) \qquad (4,6)$$

mit

$$W(x,t) = \begin{cases} W_1(x) + W_0(x,t) & \text{für } t \geq 0, \\ 0 & \text{für } t \leq 0 \end{cases} \qquad (4,61)$$

schreiben. Die Berechtigung der hierin hinzugefügten Gleichheitszeichen ergibt sich aus der leicht zu verifizierenden Tatsache, daß (4, 5) für $t = 0$ die Fouriersche Reihenentwicklung der durch die Festsetzungen

$$\varphi(x) = -W_1(x) \text{ für } 0 < x < l,$$
$$\varphi(x + 2l) = \varphi(x) \text{ und } \varphi(-x) = -\varphi(x)$$

definierten ungeraden periodischen Funktion $\varphi(x)$ mit der Periode $2l$ darstellt, im Einklang mit der ersten der beiden Anfangsbedingungen (1, 33).

Mit (2, 5) geht (4, 6) nach Ausführung des Grenzübergangs $\delta \to 0$ unter Benutzung von (2, 61) in

$$w^*(x,t) = \frac{P_0}{\varrho l c^2} \cdot W^*(x,t) \tag{4, 7}$$

mit

$$W^*(x,t) = \begin{cases} W_1^*(x) + W_0^*(x,t) \text{ für } t \geq 0, \\ 0 \text{ für } t < 0 \end{cases} \tag{4, 71}$$

über, wobei

$$W_0^*(x,t) = -\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2l^2}{\nu^2 \pi^2} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi \xi}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \cos\left(\frac{\nu \pi c t}{l}\right) \tag{4, 72}$$

gilt. Hiermit hat dann auch der Fall einer zur Zeit $t = 0$ an der Stelle $x = \xi$ auf das zuvor ungestörte Seil zu wirken beginnenden Einzellast vom Betrage P_0 seine Erledigung gefunden.

Wie (4, 61) bzw. (4, 71) durch Vergleich mit (2, 4) bzw. (2, 61) erkennen lassen, führt das Seil unter dem Einfluß einer plötzlich einsetzenden Belastung Schwingungen um die der betreffenden Belastung entsprechende statische Gleichgewichtslage aus, wobei die Maximalentfernungen der Seilpunkte von ihrer ursprünglichen Ruhelage den doppelten Wert der statischen Auslenkung annehmen. Die durch die maximale Formänderungsarbeit gemessene dynamische Maximalbeanspruchung des Seiles erreicht demnach hierbei den vierfachen Wert der rein statischen Beanspruchung, was nach Untersuchungen von T. Levi-Civita† der für kein elastisches System unter den hier in Betracht gezogenen Bedingungen überschreitbaren oberen Grenze entspricht.

5. Um jetzt auch den Fall einer plötzlich eintretenden Entlastung des Seiles zu behandeln, wählen wir in (1, 3) mit Benutzung von (2, 1)

$$p(x,t) = \begin{cases} p_1(x) \text{ für } t < 0, \\ 0 \text{ für } t > 0, \end{cases} \tag{5, 1}$$

† T. Levi-Civita, Monatshefte f. Math. u. Phys. **36**, 165, 1929.

wofür wir wegen (1, 21)

$$p(x,t) = p_1(x) - \frac{p_1(x)}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{t\zeta}}{\zeta} d\zeta \qquad (5, 11)$$

schreiben können. Dieser Fall stellt offenbar eine einfache Superposition der beiden im zweiten und vierten Abschnitt behandelten Beispiele dar, so daß sich als Lösung gemäß (2, 3) und (2, 4) sowie (4, 6) und (4, 61) unter Beibehaltung der dort benutzten Bezeichnungen sofort

$$w(x,t) = \frac{p_0}{\varrho l c^2} \cdot W(x,t) \qquad (5, 2)$$

mit

$$W(x,t) = \begin{cases} W_1(x) \text{ für } t \leq 0, \\ -W_0(x,t) \text{ für } t > 0 \end{cases} \qquad (5, 21)$$

ergibt. Die durch den Vorgang einer plötzlichen Entlastung ausgelösten Schwingungen können demnach zu keiner Vermehrung der Beanspruchung des Systems gegenüber dem zuvor vorhandenen statischen Zustand führen.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, November 1929.

Einige Bemerkungen zum Michelsonversuch.

Von **G. von Gleich** in Ludwigsburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1929.)

Das negative Ergebnis des Michelsonversuchs ist noch eine offene Frage. Vorschlag einer Ergänzung der ursprünglichen Formel von H. A. Lorentz. Beziehungen der Fresnelschen Mitführungsformel zum Michelsonversuch und zum Einsteinschen Additionstheorem. Wahrscheinlich kommt der Ätherwind nur mit einem kleinen Bruchteil seines Betrages zur Auswirkung im Interferometer.

§ 1. Das negative Ergebnis des bekannten Michelson-Morley-Versuchs* wird heutzutage vielfach als unbestreitbare Tatsache, als causa finita angesehen, besonders in der gemeinverständlichen Literatur. Denn auf dem negativen Ergebnis und nur auf ihm beruht die Lorentztransformation, und nur auf dieser hinwiederum die gesamte Relativitätstheorie, spezielle, allgemeine und „einheitliche Feldtheorie". Für den Relativisten gibt es keinen Ätherwind. Denn er erklärt: es gibt keinen Äther. Und auf die Frage, wodurch dies erwiesen sei, erwidert er mit Laplace: Je n'ai pas besoin de cette hypothèse, weil nämlich kein Ätherwind festgestellt wurde.' Siehe Michelsonversuch.

§ 2. Nun muß es für den Galileianer, sofern er an der Hypothese eines einheitlichen ruhenden Weltäthers festhält**, von vornherein drei Arten von „Ätherwind" geben: a) den „täglichen", von der Rotation der Erde insofern herrührenden, als die Umdrehungsgeschwindigkeit eines Ortes am Äquator etwa 0,46 km/sec beträgt, an den Polen aber Null ist; b) den „jährlichen" infolge der Bahnbewegung der Erde um die Sonne 29,8 km/sec; c) den „kosmischen", erzeugt durch die Bewegung des Sonnensystems durch den Raum. Der Gesamteffekt dieser drei Arten von Ätherwind („ether drift") ist natürlich eine Folge ihrer Überlagerung und hat selbstverständlich schließlich „topozentrisch" eine tägliche Periode, „geozentrisch" eine jährliche, während er „heliozentrisch" jahrhundertelang konstant bliebe. Der kosmische Ätherwind würde, auf die helleren Fixsterne bezogen, nur etwa 19,5 km/sec betragen. Auf die Kugelsternhaufen und die Spiralnebel bezogen dagegen sicher mehrere

---

* A. A. Michelson, Sill. Journ. **22**, 20, 1881; derselbe und E. W. Morley, a. a. O. **34**, 333, 1887.

** Was bekanntlich auch namhafte Gegner der Relativitätstheorie nicht tun, an ihrer Spitze Lenard, und was auch in vollem Umfang nicht wahrscheinlich ist. Siehe unten § 12.

hundert Kilometer pro Sekunde. Nach G. Stroemberg 300 km/sec nach einem „Apex" (d. h. Zielpunkt der Sonnenbewegung) in $\alpha = 320^0$, $\delta = +65^0$. Dagegen nach Wirtz* 710 km/sec nach dem Apex $\alpha = 54^0$, $\delta = +83^0$, bzw. 350 km/sec nach Apex $\alpha = 11^0$, $\delta = +77^0$; nach Lundmark** 650 km/sec nach $\alpha = 305^0$, $\delta = +75^0$.

Die Frage ist offen, mit welchem Betrage der Ätherwind tatsächlich im Michelsonschen Interferometer zur Auswirkung gelangt. Der tägliche Ätherwind ist zu schwach, um in die Erscheinung zu treten***. Die im Interferometer etwa entstehende Gesamtauswirkung müßte in der Hauptsache eine tägliche Periode des kosmischen Ätherwindes darstellen, wenn dessen Geschwindigkeit tatsächlich sehr viel größer ist, als die des jährlichen Ätherwindes. Der Betrag wäre nämlich abhängig von der jeweiligen Zenithdistanz Z und vom jeweiligen Azimut A der Richtung des Apex, gegeben durch die bekannten elementaren Formeln:

$$\cos Z = \sin\varphi \,.\, \sin\delta + \cos\varphi \,.\, \cos\delta \,.\, \cos(\Theta - \alpha),$$
$$\sin Z \,.\, \cos A = -\cos\varphi \,.\, \sin\delta + \sin\varphi \,.\, \cos\delta \,.\, \cos(\Theta - \alpha),$$
$$\sin Z \,.\, \sin A = \cos\delta \,.\, \sin(\Theta - \alpha),$$

worin φ die geographische Breite des Beobachtungsortes, Θ die Sternzeit, α und δ die Äquatorkoordinaten des Apex sind. Der jährliche Ätherwind würde sich in der Hauptsache als geringe Schwankung des Betrages mit Jahresperiode äußern. In dem bekanntlich stets horizontal stehenden Michelsoninterferometer kann offenbar immer nur die horizontale, d. h. die mit $\sin Z$ multiplizierte Komponente des kosmischen Ätherwindes zur Wirkung kommen.

§ 3. Daß das negative Ergebnis des Michelsonversuchs („Michelsoneffekt gleich Null") noch keineswegs endgültig feststeht, das haben die Verhandlungen der eigens zu diesem Zweck am 4. und 5. Februar 1927 im Mt. Wilson-Observatorium (Pasadena, Kalifornien) zusammengetretenen Konferenz gezeigt. Ich möchte empfehlen, den Verlauf im Originalbericht**** nachzulesen. Hier kurz nur folgendes: Während A. A. Michelson

---

* Astr. Nachr. **215**, 349, 1921; erste Angabe bezogen auf Kugelsternhaufen, zweite auf Spiralnebel.

** Monthl. Not. **84**, 748, 1924. Alle diese Angaben sind offenbar sehr unsicher. Sie beruhen auf verhältnismäßig wenigen Objekten; der auf die helleren Sterne bezogene Apex $\alpha = 270^0$, $\delta = +30^0$ mit 19,5 km/sec dagegen (stellarstatistisch) auf außerordentlich zahlreichen Sternen.

*** Hierfür ist die ganz andere Anordnung des „Michelson-Gale"-Versuchs erdacht, von dem hier nicht die Rede sein soll.

**** Contributions from the Mount Wilson Observatory, Carnegie Institution of Washington no. 373 bzw. Astrophys. Journ. **68**, 341, 1928.

und H. A. Lorentz eigentlich neue Gesichtspunkte kaum zur Sprache brachten, berichtete Dayton C. Miller eingehend über seine Interferometerversuche von 1921 bis 1925, die bekanntlich ein positives Ergebnis hatten. Diese Versuche können unmöglich kurzerhand als ungenau verworfen werden, wie es seinerzeit seitens mancher deutscher Relativisten geschah, die D. C. Millers Ergebnisse alsbald scharf und heftig bestritten haben. Das war schon aus dem Grunde nötig, weil die Anerkennung der Millerschen Versuche die Grundlage der Relativitätstheorie in schwerster Weise gefährdet haben würde. Um für alle Fälle sicher zu gehen, hatte indes schon 1926 D. van Dantzig (wie es scheint, auf Grund ungenauer Nachrichten) dem positiven Ergebnis des Michelsonversuchs durch Miller dadurch Rechnung* getragen, daß er einen „weiteren Fundamentaltensor" in die Relativitätstheorie einzuführen suchte.

§ 4. Auf der Konferenz von Pasadena führte weiterhin Roy J. Kennedy eine neue Bauart von Interferometer vor, mit dem er im Gegensatz zu D. C. Miller durchweg das negative Ergebnis bestätigt zu haben überzeugt ist.

E. R. Hedrick entwickelte, anknüpfend an eine frühere Arbeit von Righi, Formeln, aus denen hervorgehen würde, daß auch bei wirklich vorhandenem Ätherwind, infolge der Theorie des Interferometers an sich, der Michelsoneffekt verschwinden müsse. Das argumentum e silentio, auf dem die Relativitätstheorie ruht, wäre damit nicht mehr beweiskräftig. Paul S. Epstein hat Hedricks Formeln auf anderem Wege zu bestätigen gewußt.

Diese so sehr auseinandergehenden Ansichten haben in der Schlußdiskussion durchaus keinen Ausgleich gefunden. In welchem Zusammenhang die Fresnelsche Formel bzw. der Fizeausche Versuch mit dem von Michelson steht, ja ob überhaupt gegenseitige Beziehungen bestehen, darüber brachte das Ergebnis der Konferenz durchaus keine Klarheit. Man ist somit nicht weiter als 1900, als auf dem Pariser Kongreß Lord Kelvin erklärte: „The only cloud in the clear sky of the theory was the null result of the Michelson experiment".

§ 5. Gegen oder über die ursprünglichen Formeln von H. A. Lorentz, durch die er seinerzeit die nach ihm benannte Kontraktion abgeleitet hatte, ist in Pasadena nichts vorgebracht worden. Wohl deshalb, weil bekanntlich Lorentz die Kontraktionstheorie längst zugunsten der Relativitätstheorie aufgegeben hat.

---

* Math. Annal. **96**, 261, 1926; vgl. auch ZS. f. Phys. **41**, 751, 1927. Von diesem neuen Tensor ist später meines Wissens nie mehr die Rede gewesen.

Dagegen erlaube ich mir nun, die folgenden Ausführungen zur Erwägung zu stellen. Bei einer Erörterung sind Argumente, wie* „das entspräche nicht der Relativitätstheorie", aus logischen Gründen natürlich ausgeschlossen.

Das Schema des Michelsonversuchs (vgl. Fig. 1) ist hinlänglich bekannt: L Lichtquelle, G halbdurchsichtige Glasplatte unter 45°, P und Q Spiegel. $GP = GQ = s$, B der Beobachter, der die Interferenzerscheinungen feststellt.

„Idealer" Fall: GP fällt in die Richtung der Translationsbewegung des Interferometers, dessen Geschwindigkeit $= v$ ist; $v/c = \beta$. Der Lichtstrahl von L wird durch G gespalten in den Strahl I $GPGB$ und den Strahl II $GQGB$.

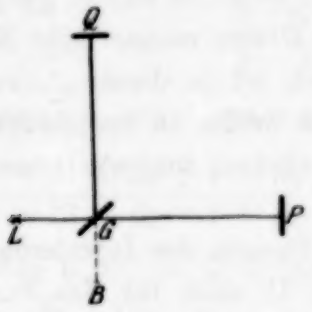


Fig. 1.

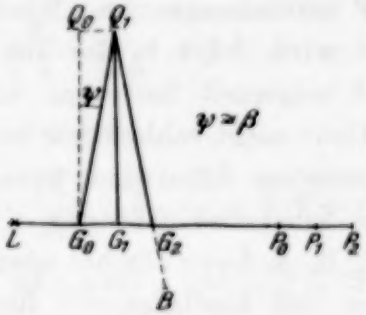


Fig. 2

§ 6. Nun argumentierte** Lorentz, ehe er die Einsteinsche Theorie annahm, nach der „c mit v zusammengefügt, immer wieder c geben" müßte***:

Strahl I benötigt für PG $\frac{s}{c-v}$, für PG $\frac{c}{c+v}$ sec, im ganzen also:

$$T_1 = \frac{2s}{c(1-\beta^2)} \text{ sec.} \tag{1}$$

Strahl II benötigt nicht, wie auf den ersten Blick angenommen werden könnte, im ganzen $\frac{2s}{c}$ sec, sondern mehr (vgl. Fig. 2), weil er im Raume den Weg GQ_1G_2 zurücklegt. Während nämlich der Strahl von G nach dem Spiegel Q läuft, ist letzterer von Q_0 nach Q_1 gerückt und

* H. A. Lorentz hat a. a. O. **68**, 390, 1928 solche vorgebracht: „Speaking now for a moment as an adherent of the relativity theory, I should contend that no such effect whatever could exist ... The full period effect is thus in contradiction with the theory of relativity and of main importance ...".

** H. A. Lorentz, The Theory of electrons 1909, S. 193.

*** W. Pauli jun., Enc. Math. Wiss. **V**, 2, 561.

während der Strahl von Q_1 nach der schrägen Platte G zurückkehrt, ist diese, die vorher von G_0 nach G_1 gelangt war, nach G_2 gerückt. Da $G_0G_1 : G_0Q_0 = v : c$, ist der tatsächliche Weg des Strahls II nicht $2s$, sondern $2s.\sqrt{1+\beta^2}$, wofür er nach Lorentz

$$T_2 = 2\frac{s}{c}\sqrt{1+\beta^2}\ \sec \tag{2}$$

benötigt.

Da nun der Versuch $T_1 = T_2$ ergab, half sich Lorentz damit, daß er annahm, bei Strahl I habe sich das Interferometer infolge seiner Bewegung gegen den Äther (also wegen des Ätherwindes) im Verhältnis $\sqrt{1-\beta^2}$ zusammengezogen. Wenn in (1) $s\sqrt{1-\beta^2} \simeq s(1-\frac{1}{2}\beta^2)$ statt s gesetzt wird, folgt in der Tat $T_1 \simeq T_2$. Dieser rechnerische Kunstgriff hat seinerzeit bestochen und schließlich ist ja diese „Lorentzkontraktion" nicht schlechthin unmöglich. Sie müßte in der Hauptsache vom kosmischen Ätherwind, weniger vom jährlichen, am wenigsten vom täglichen Ätherwind abhängen.

§ 7. H. A. Lorentz hat aber bei seiner Theorie des Interferometers übersehen, daß ähnliches wie für den Strahl II auch für den Strahl I gelten müßte. Dieser legt nämlich (vgl. Fig. 2) im Hinwege von G nach P mit der Geschwindigkeit $c-v$ nicht den Weg $GP = s$, sondern $GP_1 = s(1+\beta)$ und im Rückwege mit der Geschwindigkeit $c+v$ den Weg $P_1G_2 = s(1-\beta)$ zurück, so daß er die Zeit

$$T_1' = 2\frac{s}{c}\cdot\frac{1+\beta^2}{1-\beta^2} \simeq \frac{2s}{c}(1+2\beta^2)\ \sec \tag{3}$$

gebrauchen müßte. Und weiter ist es nicht richtig, daß der Strahl II längs G_0Q_1 und längs Q_1G_2 die Geschwindigkeit c haben kann, wie Lorentz einfach voraussetzte. Doch behandle ich sofort den allgemeinen Fall:

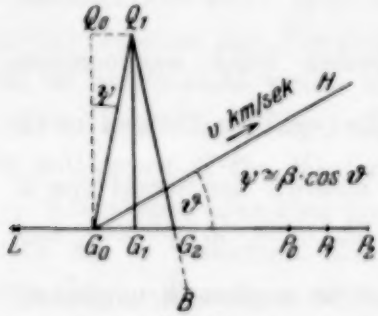


Fig. 3.

Alle Glieder mit β^4, womit immer von Zeit zu Zeit manche Theoretiker arbeiten zu müssen glauben, sind zu vernachlässigen, da sie unbedingt (auch in der allgemeinen Relativitätstheorie) weit unter der Grenze der Beobachtungsmöglichkeit liegen. Denn selbst für $v = 900$ km/sec wäre $\beta^4 < 3.10^{-8}$.

Es sei nun (Fig. 3) ϑ der spitze Winkel zwischen der Einfallsrichtung G_0P_0 des Lichtstrahls und der Richtung G_0H der Bewegung

des Interferometers, das sich mit der Geschwindigkeit v im Raume bewegt. Da $G_0 G_1$ jetzt, nicht (wie in Fig. 2) $= \frac{s}{c} \cdot v$, sondern $\frac{s}{c} \cdot v \cdot \cos\vartheta$ ist, ist $\operatorname{tg}\psi \simeq \psi \simeq \sin\psi \simeq \beta \cdot \cos\vartheta$ und $\cos\psi \simeq 1$. Die Komponenten der Geschwindigkeit v sind (siehe Fig. 3)

$$\left.\begin{aligned} &\text{parallel zu } G_0 P_0 = v \cdot \cos\vartheta, \\ &\text{parallel zu } G_0 Q_0 = v \cdot \cos(90^0 - \vartheta) = v \sin\vartheta, \\ &\text{parallel zu } G_0 Q_1 = v \cdot \cos(90^0 - \vartheta - \psi) \simeq v \cdot (\sin\vartheta + \beta\cos^2\vartheta), \\ &\text{parallel zu } Q_1 G_2 = v \cdot \cos(90^0 \vartheta + \psi) \simeq v \cdot (\sin\vartheta - \beta\cos^2\vartheta). \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Strahl I benötigt nunmehr die Zeit

$$\frac{G_0 P_1}{c - v \cdot \cos\vartheta} + \frac{P_1 G_2}{c + v \cdot \cos\vartheta},$$

oder wenn $\beta_0 = \beta \cdot \cos\vartheta$ gesetzt wird, die Zeit

$$T_1 = \frac{s}{c}\left(\frac{1+\beta_0}{1-\beta_0} + \frac{1-\beta_0}{1+\beta_0}\right) = 2\frac{s}{c} \cdot \frac{1+\beta_0^2}{1-\beta_0^2} \simeq 2\frac{s}{c}(1 + 2\beta^2\cos^2\vartheta). \quad (5)$$

Der Weg $G_0 Q_1 = Q_1 G_2$ des Strahls II ist analog wie in § 6, (2), gleich $s\sqrt{1+\beta^2\cos^2\vartheta}$. Wenn zur Abkürzung

$$\beta_1 = \beta(\sin\vartheta + \beta\cos^2\vartheta), \quad \beta_2 = \beta(\sin\vartheta - \beta\cos^2\vartheta) \quad (6)$$

gesetzt wird, also

$$\beta_2 - \beta_1 = -2\beta^2\cos^2\vartheta \quad \text{und} \quad \beta_1\beta_2 \simeq \beta^2\sin^2\vartheta \quad (7)$$

ist, folgt die Zeit, die der Strahl II benötigt,

$$T_2 = \frac{G_0 Q_1}{c(1-\beta_1)} + \frac{Q_1 G_2}{c(1+\beta_2)} = \frac{s}{c}\sqrt{1+\beta^2\cos^2\vartheta} \cdot \frac{1+\beta_2+1-\beta_1}{1-\beta_1+\beta_2-\beta_1\cdot\beta_2}$$

oder

$$T_2 \simeq \frac{2s}{c}\left(1 + \beta^2 + \frac{1}{2}\beta^2\cos^2\vartheta\right). \quad (8)$$

Folglich ist die Differenz beider Zeiten

$$T_1 - T_2 \simeq \frac{2s}{c}\beta^2\left(\frac{3}{2}\cos^2\vartheta - 1\right). \quad (9)$$

Diese Größe wäre entscheidend, natürlich abgesehen von den daneben in Betracht kommenden, auf das Koordinatensystem des Horizonts bezogenen jeweiligen Koordinaten der Apex (siehe oben § 2), für den Michelsoneffekt, d. h. für die Verschiebung des Interferenzstreifen. Da β nur in der zweiten Potenz vorkommt, bleibt das Vorzeichen von β bzw. v unbestimmt. Oder: ein aus den Interferometerversuchen etwa abgeleiteter

Apex ist nicht eindeutig bestimmt. Der entgegengesetzte Punkt der Sphäre genügt den Bedingungen ganz ebenso.

Der Effekt wäre offenbar Null für

$$\cos\vartheta = \sqrt{\tfrac{1}{3}}. \tag{10}$$

Der Michelsoneffekt würde, wenn ϑ durch die ganze Peripherie gezählt würde, für $\vartheta = 35^0\,16'$, $= 144^0\,44'$, $= 215^0\,16'$, $= 324^0\,44'$ verschwinden müssen und, wenn mit (9) über die ganze Peripherie das Mittel gebildet wird, sehr klein ausfallen. Wobei außerdem die Erwägungen § 2 in Betracht kommen.

§ 8. Ob dies etwa mit den Ergebnissen* von D. C. Miller, die übrigens zu manchen Bedenken Anlaß geben, übereinstimmen würde, vermag ich in Ermangelung genauerer Kenntnis derselben nicht zu entscheiden. Ausdrücklich bemerke ich, daß ich keineswegs glaube, mit (9) die „richtige" Interferometerformel gefunden zu haben. Denn schon die Reflexionsgesetze für bewegte Spiegel sind nicht hinreichend erforscht und Interferenzversuche sind keineswegs rein kinematische Probleme, zu denen sie freilich von der Relativitätstheorie gemacht wurden. Für mich handelte es sich darum, zu zeigen, wie wenig Vertrauen die ursprüngliche Interferometertheorie von Lorentz verdient. Eigentlich zurückgenommen hat er sie nicht, sondern nur durch Adoption der Einsteinschen Hypothese außer Kurs gesetzt.

Wollte man eine Kontraktion in der Bewegungsrichtung nach Art der Lorentzkontraktion beibehalten, z. B.

$$(1 - q\,.\,\beta^2), \tag{11}$$

worin q eine Konstänte ist, so würde statt (5) für Strahl I

$$T_1'' = 2\frac{s}{c}[1 + (2 - q)\,\beta^2\cos^2\vartheta], \tag{12}$$

während bei Strahl II sich q in dem hier nötigen Grade der Annäherung nicht auswirkt. Man hätte statt (9)

$$(T_1 - T_2)' = \frac{2s}{c}\beta^2\left[\left(\frac{3}{2} - q\right)\cos^2\vartheta - 1\right], \tag{13}$$

was natürlich für

$$\cos^2\vartheta = \frac{2}{3 - 2q} \tag{14}$$

verschwinden müßte.

---

* Sein Apex liegt $\alpha = 255^0$, $\delta = +68^0$ mit $v > 200$ km/sec. $\alpha = 75^0$, $\delta = -68^0$ müßte jedoch ebenfalls entsprechen. Auch das Vorzeichen von δ könnte wechseln wegen der letzten Formel des § 2.

Aus (13) folgt weiter, daß für $q = \frac{3}{2}$, d. h. für das Dreifache der Lorentzkontraktion der Betrag des Michelsoneffektes unabhängig von der Orientierung des Interferometers konstant $= \frac{2s}{c}\beta^2$ sein müßte. Auch dieses wäre ein unbedingt negatives Ergebnis des Versuchs, würde aber die dreifache Lorentzkontraktion verlangen. Damit würde die aus den Versuchen von L. Courvoisier* (die bekanntlich vor allem von den Relativisten angefochten werden) gefolgerte kosmische Geschwindigkeit von 750 km/sec auf 250 km/sec herabgedrückt werden müssen. Aber ich möchte die zwar nicht schlechthin unmögliche Kontraktionshypothese ohnehin in keiner Form empfehlen. Denn sie ist eigentlich nur eine rechnerische Verlegenheitsaushilfe.

Die spezielle Relativitätstheorie hat sie vermeiden wollen und ihr die noch radikalere Hypothese $c + v = c$ vorgezogen. Und doch ist sie den Kontraktionsfaktor $\sqrt{1 - \beta^2}$ nicht los geworden; denn er steht noch in der Lorentztransformation und spielt bekanntlich eine wichtige Rolle für Spekulationen aller Art** (Maßstäbe, Uhren und Zwillingsbrüder).

§ 9. Eine andere Frage, die noch kaum ernstlich untersucht wurde, ist indessen die, ob der Ätherwind mit seinem vollen Betrage v in die Interferometerformeln eingeht. Denn der Michelsonversuch ist, was vielfach übersehen wird, ein Experiment in einem brechenden materiellen Medium und kein solches im freien Äther oder (relativistisch) im „ätherfreien" Raum. Die Relativitätstheorie hat nicht nur über den Äther hinweggesehen, über dessen Dasein man ja schließlich noch streiten könnte. Sie hat auch über die Anwesenheit der atmosphärischen Luft beim Michelsonversuch hinweggesehen und aus der ganzen Frage kurzer Hand ein abstraktes Raum-Zeit-Problem gemacht. Worin ja eigentlich ihre angebliche ganz besondere Leistung besteht.

Das läuft darauf hinaus, die Gegenwart und zweifellose Einwirkung der zahlreichen Stickstoff-, Sauerstoff- und sonstigen Gasmoleküle, die sich in lebhaftester Bewegung befinden, auf die Lichtbewegung einfach zu ignorieren. Und doch ist deren Einwirkung auf die Lichtgeschwindigkeit, selbst beim Fehlen einer relativen Translationsbewegung, nach allgemeiner Annahme und ohne jeden Zweifel eine recht erhebliche. Denn bekanntlich

---

* Astr. Nachr. **226**, 241, 1925.

** Vgl. A. Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie. Sammlung Vieweg Nr. 38, 2. Aufl., S. 24, 1917.

setzt sie, wenn uns auch der nähere mechanische Zusammenhang noch nicht klar ist, die Lichtgeschwindigkeit c, die für das Vakuum gilt, auf

$$c_n = \frac{c}{n} \tag{15}$$

herab, wenn n der Brechungsindex* der atmosphärischen Luft ist. Da $c = 299\,800$ km/sec und $n = 1{,}000\,294$ ist, beträgt der Unterschied von c und c_n etwa 90 km/sec. Es kann kaum bezweifelt werden, daß n eine Funktion des Atomgewichts der betreffenden Gase, der Geschwindigkeit der durcheinanderwirbelnden Moleküle und ihrer mittleren Weglänge sein wird. Daß eine Translationsbewegung des Gases, wenn wohl auch erheblich schwächer als die Anwesenheit des Gases an sich, auf die Lichtbewegung sich auswirken muß, ist wahrscheinlich.

§ 10. Offenbar ist die Relativitätstheorie sich des gewaltigen und grundsätzlichen Unterschiedes zwischen einem abstrakten Raum-Zeit-Problem, das sie gelöst zu haben meint, und einem Versuch über Lichtbewegung in einem Gase nicht immer bewußt. Das bekannte Einsteinsche Additionstheorem der Geschwindigkeiten**

$$S_{\text{rel.}}(v + w) = \frac{v + w}{1 + \frac{v\,w}{c^2}} \tag{16}$$

ist nämlich ohne jede Frage ganz allgemein für Geschwindigkeiten $< c$ (und ohne Gegenwart eines brechenden Mittels) gemeint. Denn es bildet ja die Grundlage der ganz allgemein gedachten relativistischen Kinematik, bestimmt dazu, die „veraltete“ klassische zu ersetzen. Um das Theorem gemeinverständlich zu beweisen und als Erfahrungstatsache hinzustellen, führt Einstein a. a. O. einfach den Fizeauschen Versuch bzw. die Fresnelsche Formel an, obschon diese für den materiefreien (oder gar ätherfreien) Raum ihren Sinn verlieren. Denn dort gibt es kein brechendes Medium, also auch keinen Brechungsindex n; d. h. dieser ist $= 1$ zu setzen.

Die Fresnelsche Formel lautet nämlich (ohne das Lorentzsche Zusatzglied für die Wellenlänge λ, die in einer neuen Kinematik sich sehr wunderlich*** ausnehmen müßte)

$$c_v = c_n \pm v\left(1 - \frac{1}{n^2}\right). \tag{17}$$

---

* Der Umstand, daß dieser wahrscheinlich auch bei der Luft eine Funktion der Wellenlänge ist, spielt dabei keine erhebliche Rolle.

** Ich bezeichne mit $S_{\text{rel.}}$ die „relativistische Summe“, vgl. A. Einstein, Über die spezifische und die allgemeine Relativitätstheorie, Sammlung Vieweg Nr. 38, 2. Aufl., S. 26—28, 1917.

*** Die Kinematik würde von der Farbe des Lichts abhängen.

c_v ist die Lichtgeschwindigkeit in einem durchsichtigen, mit der Geschwindigkeit v strömenden Medium vom Brechungsindex n; c_n ist die Lichtgeschwindigkeit in demselben Medium im Zustande der Ruhe gegeben durch Formel (15). Das obere Zeichen gilt, wenn v und die Lichtbewegung dieselbe Richtung haben; die Lichtgeschwindigkeit erhält dann einen kleinen Zuwachs. Im freien Äther wäre $n = 1$ und (17) wird dann zu der Trivialität $c = c$. Folglich kann das relativistische Additionstheorem, das doch ganz allgemein gelten will, sich auf Fresnel-Fizeau überhaupt nicht berufen.

§ 11. Nur wer den grundsätzlichen Unterschied zwischen dem Fizeauversuch und dem abstrakten Raum-Zeit-Problem nicht sehen will oder kann, läßt sich dadurch blenden, daß die Formel (17) in sehr leidlicher Annäherung (das sonst in der Relativitätstheorie sehr bedeutsame Quadrat von $\beta = \frac{v}{c}$ wird allerdings vernachlässigt) durch die relativistische Addition von c_n und v dargestellt werden kann*. Denn nach (16) ist, wegen (15)

$$S_{\text{rel.}}(c_n + v) = \frac{c_n + v}{1 + \frac{c\,v}{n\,c^2}} \simeq (c_n + v)\left(1 - \frac{v}{c\,n}\right)$$

und mit abermaliger Vernachlässigung von β^2

$$S_{\text{rel.}}(c_n + v) = c_n + v\left(1 - \frac{1}{n^2}\right). \tag{18}$$

Das ist in der Tat identisch mit (17). Nur ist mathematisch mißlich, daß, wenn im Additionstheorem (16) selbst (vorausgesetzt, daß v und w von derselben Größenordnung sind), ebenfalls die Größenordnung β^2 vernachlässigt wird, wie es Einstein in seinem Beweis für eben dies Theorem tut, folgerichtig auch $\frac{v \cdot w}{c^2}$ vernachlässigt werden müßte. Damit ist das ganze Theorem hinfällig.

Daß (17) durch (16) ersetzt werden kann, ist nichts Wunderbares, sondern beruht darauf, daß das Additionstheorem, wie ich gezeigt** habe, aus dem von mir so bezeichneten „Absolut-Postulat des Lichts“ $c + v = c$ (Pauli, a. a. O. S. 561) zwangsläufig folgt. Das heißt, das Additionstheorem bedeutet, daß angeblich zur Lichtgeschwindigkeit c jede beliebige andere Geschwindigkeit ($v < c$) addiert werden darf, ohne daß c größer

---

* Vgl. Einstein, a. a. O. S. 28 Anm.

** ZS. f. Phys. **47**, 291, 1928.

wird. Der mathematische Grund liegt darin, daß (16) die Additionsformel für die Funktion arc tg hp ist, und daß tg hp nie größer als 1 werden kann.

§ 12. Der Fizeausche Versuch hat nun aber lediglich gezeigt, daß die Fresnelsche Formel für Wasser ($n = \frac{4}{3}$) bei sehr kleinen Geschwindigkeiten gilt. Von vornherein war vorausgesetzt, daß der Zuwachs, den die Lichtgeschwindigkeit im strömenden Wasser im Vergleich zu der im ruhenden Wasser erhält, proportional der der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers sei. Ob solches auch für sehr große Geschwindigkeiten gilt, wissen wir nicht. Und eben darauf käme es beim Michelsonversuch an.

Statt (17) läßt sich mit $\beta = \frac{v}{c}$ ohne weiteres schreiben

$$c_v = c_n(1 \pm \beta\delta), \tag{19}$$

worin nach Fizeau-Fresnel für sehr kleines β der Faktor $\delta = n - \frac{1}{n}$ ist; vielleicht aber für wachsendes β größer angesetzt werden müßte. Auf jeden Fall aber ist $c \,.\, \beta \,.\, \delta = v \,.\, \delta$ der Unterschied der Lichtgeschwindigkeit in einem bewegten Medium von der Lichtgeschwindigkeit in demselben ruhenden Medium, d. h. der „Ätherwind", der innerhalb des Mediums (also innerhalb der Erdatmosphäre) dadurch entsteht, daß Teile dieser Atmosphäre relativ zu anderen derselben bewegt werden. Mithin der „Ätherwind", der durch den gewöhnlichen Wind erzeugt wird. Da δ sehr klein ist ($\delta \simeq 0{,}0006$), wäre der selbst zu heftigen Stürmen gehörige Ätherwind außerordentlich geringfügig. Über den Ätherwind aber, der in unserer Atmosphäre durch die kosmische Bewegung der Erde erzeugt würde, vermag die Fresnelsche Formel überhaupt nichts auszusagen, da sie einen Vergleich der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum mit derjenigen in der Atmosphäre gar nicht enthält. Nur durch einen Analogieschluß, dessen Berechtigung indessen fraglich ist, ist es immerhin sehr wahrscheinlich, daß die Bewegung v der Erde relativ zu dem als ruhend vorausgesetzten Äther die Lichtgeschwindigkeit in unserer Atmosphäre beeinflussen könnte, derart, daß diese letztere (abgesehen von den Luftströmungen in der Atmosphäre) einen Zuwachs im Betrage von $v \,.\, \delta$, also eines sehr kleinen Bruchteils δ (vielleicht bei größerem v auch eines größeren Bruchteils) von v erhalten würde. Indessen wohl kaum auch nur annähernd den ganzen Betrag von v, wie ursprünglich beim Michelsonversuch vorausgesetzt war, denn dieser arbeitet in der atmosphärischen Luft. Und wenn auch R. J. Kennedy sein neues Interferometer mit Helium füllt, für das $n - 1$ nur $^1/_{10}$ so groß wie für Luft

ist, würde dies erst recht nichts daran ändern, daß höchstwahrscheinlich immer nur ein ziemlich kleiner Bruchteil von v im Interferometer überhaupt auftritt. Bestimmtes können wir indes a priori nicht wissen. Bliebe δ, wie der Fizeausche Versuch nahelegt, nur etwa 0,0006, so würden selbst 750 km/sec Erdbewegung mit noch nicht einmal 0,5 km/sec im Interferometer erscheinen, also schwerlich nachzuweisen sein. Um die Versuche von D. C. Miller darzustellen, müßte wohl angenommen werden, daß der Koeffizient δ bei sehr großen Geschwindigkeiten immerhin auf 0,05 anwächst. Das ist zwar nicht unmöglich, aber nicht sehr wahrscheinlich. Nicht der Umstand — wie in Pasadena eingewendet wurde —, daß nur ein so geringer Bruchteil des Ätherwindes innerhalb der Atmosphäre merklich wird, wäre verwunderlich, sondern der, daß dort ein so großer Bruchteil auftreten würde.

Ludwigsburg, 11. November 1929.

Über das Verhältnis der effektiven Temperatur der Sterne zur Temperatur ihrer Oberfläche.

Von **M. Bronstein** in Leningrad.

(Eingegangen am 12. November 1929.)

Es wird auf Grund der Milneschen Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichts streng gezeigt, daß zwischen der effektiven Temperatur T_{eff} eines Sternes und seiner Oberflächentemperatur T_0 die Beziehung $T_{\text{eff}} = \sqrt[8]{\frac{2}{3}}\, T_0$ besteht.

In einem früheren Artikel war vom Verfasser* streng bewiesen, daß die Strahlungsergiebigkeit $B(\tau)$ eines schwarzen Strahlers bei der Temperatur, die in der optischen Tiefe τ in einer im Strahlungsgleichgewicht sich befindenden Sternatmosphäre herrscht, durch die Relation

$$B(\tau) = \tfrac{3}{4} F \varphi(\tau) \tag{1}$$

bestimmt ist, wo πF der gesamte Strahlungsfluß durch die Sternatmosphäre und $\varphi(\tau)$ die Hopfsche Funktion, d. h. die auf die Bedingung $\lim_{\tau \to \infty} \frac{\varphi(\tau)}{\tau} = 1$ normierte nichttriviale Lösung der Milneschen Integralgleichung

$$\varphi(\tau) = \tfrac{1}{2} \int_0^\infty Ei(|\tau - t|)\, \varphi(t)\, dt \tag{2}$$

ist.

Für die Temperatur T der in der optischen Tiefe τ liegenden Schicht erhalten wir daher

$$\sigma T^4 = \tfrac{3}{4} \pi F \varphi(\tau),$$

wo σ die Stefan-Boltzmannsche Konstante ist. Im Falle $\tau = 0$ („Sternoberflächen") bekommen wir folglich

$$\sigma T_0^4 = \tfrac{3}{4} \pi F \varphi(0).$$

Die effektive Temperatur T_{eff} des Sternes ist bekanntlich durch die Formel

$$\sigma T_{\text{eff}}^4 = \pi F$$

---

* M. Bronstein, ZS. f. Phys. **58**, 696, 1929.

bestimmt. Wir erhalten daraus

$$T_{eff} = T_0 \sqrt[4]{\frac{4}{3\,\varphi(0)}}. \tag{3}$$

Das Problem der Bestimmung der Oberflächentemperatur ist damit auf die Berechnung des Wertes der Hopfschen Funktion $\varphi(\tau)$ für $\tau = 0$ zurückgeführt; verschiedene Autoren gaben die genäherten Lösungen dieser Aufgabe, indem sie die Hopfsche Funktion durch eine ihrer Näherungen ersetzten, z. B. durch $\tau + \frac{1}{2}$ oder $\tau + \frac{2}{3}$, woraus folgt $T_{eff} = \sqrt[4]{\frac{8}{3}}\, T_0 = 1{,}278\, T_0$ oder bzw. $T_{eff} = \sqrt[4]{2}\, T_0 = 1{,}189\, T_0$. Einige Formeln dieser Art sind z. B. bei Milne* zusammengestellt.

Wir wollen nun die rechte Seite der Formel (3) exakt berechnen. Aus (2) finden wir

$$\varphi(0) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei(t)\,\varphi(t)\,dt. \tag{4}$$

Dies Integral kann berechnet sein mit Hilfe der Hopfschen Entwicklung

$$\varphi(t) = t + \sum_{n=1}^{\infty} \chi_n(t), \tag{5}$$

wo

$$\chi_1(t) = \frac{1}{2}\,Ei_2(t), \qquad \chi_n(t) = \frac{1}{2^n}\int_0^\infty Ei^{(n-1)}(t,s)\,Ei_2(s)\,ds.$$

Dabei ist im allgemeinen

$$Ei_n(t) = \int_1^\infty \frac{e^{-t\xi}\,d\xi}{\xi^{n+1}}$$

und

$$Ei^{(n)}(t,s) = \int_0^\infty\int_0^\infty \cdots \int_0^\infty Ei(|t-x_1|)\,Ei(|x_1-x_2|)\cdots Ei(|x_{n-1}-s|)\,dx_1\,dx_2\ldots dx_{n-1}$$

[der zum Kern $Ei(|t-s|)$ gehörige n-te iterierte Kern].

Die gliedweise Integration ist in diesem Falle bekanntlich erlaubt, und wir erhalten aus (4) und (5)

$$\varphi(0) = \frac{1}{2}\int_0^\infty Ei(t)\,t\,dt + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{2^{n+1}}\int_0^\infty\int_0^\infty Ei^{(n-1)}(t,s)\,Ei_2(s)\,Ei(t)\,ds\,dt.$$

* E. A. Milne, Monthl. Not. 81, 361, 1921.

Die iterierten Kerne sind positiv; es ist leicht zu zeigen, daß die Reihenfolge der Integrationen beliebig vertauscht werden kann. Definieren wir nun die Funktionenfolge $a_1(t)$, $a_2(t)$, ... durch die Relationen

$$a_1(t) = \frac{1}{2} Ei(t), \qquad a_n(t) = \frac{1}{2^n} \int_0^\infty Ei^{(n-1)}(s,t)\, Ei(s)\, ds,$$

d. h.

$$a_n(t) = \frac{1}{2^n} Ei^{(n)}(0,t), \tag{6}$$

so erhalten wir

$$\varphi(0) = \frac{1}{2} \int_0^\infty Ei(t)\, t\, dt + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty Ei_2(s)\, a_n(s)\, ds.$$

Wir können auch schreiben

$$\varphi(0) = \frac{1}{2} \int_0^\infty Ei(t)\, t\, dt + \frac{1}{2} \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty a_n(s)\, Ei_2(s)\, ds, \tag{7}$$

denn die gliedweise Integration ist auch hier erlaubt.

Das Integral

$$\int_0^\infty Ei(t)\, t\, dt = -\int_0^\infty t\, dEi_1(t)$$

kann per partes ausgewertet werden: es ist gleich $\frac{1}{2}$. Wir haben

$$\sum_{n=1}^\infty a_n(s) = \tfrac{1}{2} \Gamma(0,s),$$

wo $\Gamma(t,s)$ der lösende Kern (die Resolvente) der inhomogenen Integralgleichung

$$f(t) = \varphi(t) - \tfrac{1}{2} \int_0^\infty Ei(|t-s|)\, \varphi(s)\, ds$$

ist. Dann folgt aus (7)

$$\varphi(0) = \tfrac{1}{4} + \tfrac{1}{4} \int_0^\infty \Gamma(0,s)\, Ei_2(s)\, ds. \tag{8}$$

V. Ambarzumian* hat bewiesen, daß zwischen der Hopfschen Funktion $\varphi(s)$ und der Resolvente $\Gamma(0, s)$ eine Beziehung

$$\Gamma(0, s) = \frac{2}{\varphi(0)} \frac{d\varphi(s)}{ds} \tag{9}$$

besteht.

Aus (8) und (9) erhellt:

$$\varphi(0) = \frac{1}{4} + \frac{1}{2\varphi(0)} \int_0^\infty Ei_2(s) \frac{d\varphi(s)}{ds} ds$$

$$= \frac{1}{4} + \frac{1}{2\varphi(0)} \left\{ [Ei_2(s)\,\varphi(s)]_0^\infty + \int_0^\infty \varphi(s)\, Ei_1(s)\, ds \right\}. \tag{10}$$

Das Integral

$$\int_0^\infty \varphi(s)\, Ei_1(s)\, ds$$

wurde in dem oben zitierten Artikel vom Verfasser ausgerechnet; es ist gleich $\frac{2}{3}$. Das Glied $[Ei_2(s)\,\varphi(s)]_0^\infty$ ist gleich $-\frac{1}{2}\varphi(0)$. Dann gibt (10)

$$\varphi(0) = \frac{1}{3\varphi(0)}.$$

Nun ist $\varphi(0)$ positiv [es ist bekannt, daß $\varphi(\tau)$ immer zwischen $\tau + \frac{1}{3}$ und $\tau + 1$ liegt]. Wir erhalten

$$\varphi(0) = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0{,}577\,35. \tag{11}$$

Die Formel (3) ergibt dann

$$T_{\text{eff}}^4 : T_0^4 = \frac{4}{\sqrt{3}}; \qquad T_{\text{eff}} = \frac{\sqrt[8]{2}}{\sqrt{3}} T_0 = 1{,}2327\, T_0. \tag{12}$$

Wenn wir z. B. für die effektive Temperatur der Sonne den aus den Abbotschen Messungen der Solarkonstante abgeleiteten Wert 5741° abs. annehmen**, so erhalten wir für die Temperatur ihrer Oberfläche

$$T_0 = 4657^0 \text{ abs.}$$

---

* V. Ambarzumian, ZS. f. Phys. **52**, 263, 1928.

** Vgl. z. B. A. S. Eddington, Der innere Aufbau der Sterne. Deutsch von E. v. d. Pahlen, Berlin 1928. S. 500.

Dabei wird immer unter der Oberfläche eines Sternes seine oberste Grenze ($\tau = 0$) verstanden und nicht (wie z. B. bei Kosirev und Ambarzumian*) seine maximal ausstrahlende Schicht.

Die von uns oben abgeleiteten Formeln sind nur insofern ungenau, als in der Grundlage der Formel (3) einige spezielle Annahmen liegen (das Material der Sternatmosphäre emittiert und absorbiert wie ein „grauer Körper“; in jedem seiner Punkte herrscht nicht das monochromatische, sondern das „lokale thermodynamische“ Strahlungsgleichgewicht).

4. November 1929.

* N. Kosirev und V. Ambarzumian, Astron. Nachr. **230**, 89, 1927.

Berichtigung

zu der Arbeit „Über die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes usw.“ * von H. H. Schmidt und Fr. Pretschner.

Die Literaturstelle auf S. 141 muß heißen: H. H. Schmidt u. Fr. Pretschner, ZS. f. wiss. Photogr. **25**, 293, 1928.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir bemerken, daß im Jahre 1927 in den Naturwissenschaften S. 788 eine vorläufige Mitteilung von Weigert und Lühr erschienen ist, in der ebenfalls eine Silberbestimmung in photographischen Gallerten angegeben wird. Zwischen den Untersuchungen von Weigert und Lühr und den unserigen besteht aber insofern ein prinzipieller Unterschied, als die erstgenannten Autoren die Silberbestimmung elektrotitrimetrisch in fixierten photographischen Schichten vornehmen, während wir gravimetrisch mit nicht fixierten Schichten arbeiten. Die Resultate, die mit diesen beiden Methoden gewonnen werden, sind nicht ohne weiteres miteinander zu vergleichen, wie wir in einer neueren Arbeit (ZS. f. wiss. Photogr. **27**, 173, 1929) zeigen konnten.

* ZS. f. Phys. **58**, 139, 1929.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Einsteinstiftung.
Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Über die Anregung von Spektren zur Untersuchung von Hyperfeinstrukturen.

Von **H. Schüler** in Potsdam.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. November 1929.)

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die es ermöglicht, auch das Leuchten der Metalldämpfe bei den Temperaturen der flüssigen Luft und des flüssigen Wasserstoffs zu beobachten. Der verminderte Dopplereffekt gestattet eine genauere Feststellung der Struktur der Spektrallinien, als es bei den gewöhnlichen spektroskopischen Lichtquellen der Fall ist.

Einleitung. Die Faktoren, die die wahre Struktur von Spektrallinien verschleiern können, sind

1. äußere elektrische und magnetische Felder,
2. innere elektrische Atom- oder Molekülfelder und
3. Dopplereffekte infolge von Temperaturbewegung.

Die Wirkungen der äußeren elektrischen und magnetischen Felder lassen sich experimentell leicht so weit herabsetzen, daß sie unterhalb der Grenze bleiben, die durch die auflösende Kraft auch der besten Spektralapparate gegeben ist. Die Beeinflussung der strahlenden Atome durch Nachbaratome, vor allen Dingen Nachbaratome der gleichen Art, läßt sich durch Verminderung des Gasdruckes herabsetzen. Günstig scheinen ringlose Entladungen mit sehr schnellen Schwingungen* zu sein.

Am unangenehmsten macht sich der Dopplereffekt bemerkbar, er verbreitert die Linien und läßt dadurch die völlige Ausnutzung der Interferenzspektroskope nicht zu. Man kann diesen störenden Effekt nur dadurch herabzetzen, daß man die Temperatur im Entladungsraum soweit wie irgend möglich erniedrigt**.

Bei Untersuchungen an Gasen läßt sich dies experimentell ohne wesentliche Schwierigkeiten erreichen. Die Kühlung des Entladungs-

---

* S. D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. **121**, 432, 1928.

** Der Versuch, durch eine gerichtete Bewegung der Atome den Dopplereffekt zu vermeiden, ist von Dobrezov und Terenin (Naturwissensch. **16**, 656, 1929) beim Na durchgeführt worden. Sie haben einen Na-Atomstrahl optisch zum Leuchten angeregt. Es scheint aber in der Natur der Sache zu liegen, daß man damit nur geringe Intensitäten erzielen kann, daß also eine allgemeinere Anwendung dieser Idee nicht möglich ist.

raumes mit Hilfe von flüssiger Luft und flüssigem Wasserstoff hat G. Hansen* mit Erfolg bei seinen Arbeiten über die Struktur der H- und He-Linien durchgeführt. Schwieriger scheint nun die Herabsetzung des Dopplereffektes bei denjenigen Stoffen zu sein — und sie sind bei weitem in der Überzahl —, die erst bei höheren Temperaturen einen entsprechenden Dampfdruck besitzen. Der Verfasser hat seit $1^1/_2$ Jahren eine Entladungsröhre im Gebrauch, die sich nicht nur bei den leichteren Elementen wie Na**, sondern auch bei den schwereren wie Cd und Tl als günstig erwiesen hat. Im folgenden sei diese Lichtquelle kurz beschrieben.

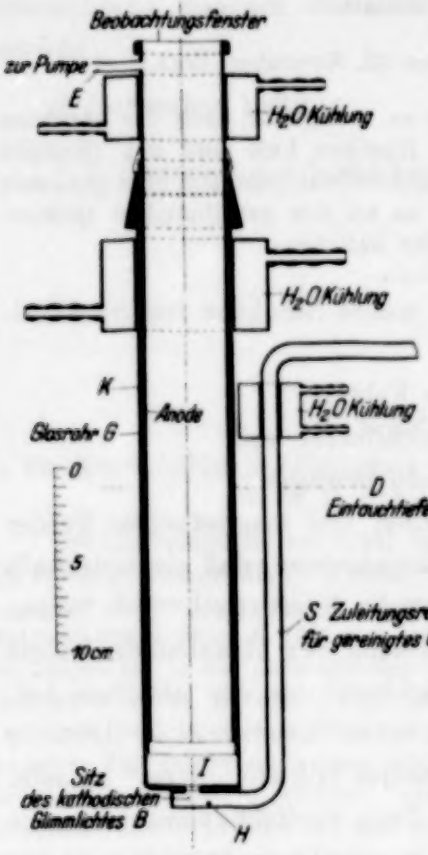


Fig. 1.

Es handelt sich also darum, Metalldämpfe zu erzeugen und ihr Leuchten bei tiefen Temperaturen zu beobachten. Diese Aufgabe läßt sich relativ einfach auf Grund von Beobachtungen an einer früher beschriebenen Lichtquelle*** lösen.

In Fig. 1 ist das Schema einer solchen Röhre**** dargestellt. Ein etwa 30 cm langes, 5 cm weites Stahlrohr K (die Kathode) trägt an dem einen Ende einen Konus, an dem anderen Ende einen durchbohrten Deckel; die Durchbohrung ist abgeschlossen durch ein dünnes Stahlrohr, das für die Zufuhr von gereinigtem Gas (z. B. Argon oder He) dient.

Die Anode liegt konzentrisch zur Kathode, sie besteht aus einem Messingrohr, das nach innen offen, nach außen zu mit einem Glas- oder Quarzfenster verschlossen ist. Kathode und Anode sind durch das Glasrohr G voneinander getrennt. Beobachtet wird durch die Anode hindurch. Da die Röhre im Gebrauch senkrecht steht, ist es notwendig, das Licht

---

* G. Hansen, Ann. d. Phys. **78**, 558, 1925.

** H. Schüler, Naturwissensch. **16**, 512, 1928.

*** Derselbe, ZS. f. Phys. **35**, 323, 1926.

**** Diese sowie die weiter oben beschriebene Röhre II sind von dem Mechanikermeister Herrn Herrmann in der hiesigen Werkstatt mustergültig ausgeführt worden.

durch ein Prisma horizontal zu legen. Bis zur Tiefe *D* wird das Rohr in irgendwelche Kühlmittel (flüssige Luft, flüssiger Wasserstoff usw.) getaucht. Die Wasserkühlungen dienen dazu, die Kittstellen auf Zimmertemperatur zu halten, weil Siegellack bei tiefen Temperaturen spröde wird und springt. Für Vorversuche genügt das Eintauchen in Wasser. Die Röhre wird für gewöhnlich mit Gleichstrom betrieben. Stromstärke von etwa 20 bis 300 mA (bei den vorgegebenen Dimensionen), aber auch Funkenentladungen lassen sich mit Erfolg verwenden. Als Träger der Entladung wird ein Edelgas eingefüllt, in vielen Fällen hat sich Ar günstiger als He und Ne erwiesen. Es ist aber zweckmäßig, das richtige Gas von Fall zu Fall auszuprobieren. Der Druck läßt sich von einigen Millimetern bis auf $^1/_{100}$ mm variieren; auch hier muß das Optimum durch einige Vorversuche erst festgestellt werden. Bei Kühlung durch Wasser ist es zweckmäßig, das Gas in einem Kreislauf immer wieder zu reinigen.

Beim Betrieb der Röhre bildet sich infolge der Eigenschaften der halb geschlossenen Hohlkathoden* das kathodische Glimmlicht bei *B* aus. Anodisches Leuchten ist innerhalb der angegebenen Drucke noch nicht vorhanden. Etwa bei *H* liegt etwas Substanz (Erbsengröße) von dem Element, dessen Atome zum Leuchten angeregt werden sollen.

Das Edelgas nimmt infolge der metallischen Kathode schnell die Temperatur des Kühlmittels an. Durch den an allen Kathoden zu beobachtenden Zerstäubungsprozeß gelangen nun Atome des zu untersuchenden Elements in den Gasraum, werden dort durch Zusammenstoß mit den Gasatomen auf die in dem Entladungsraume herrschende Temperatur abgekühlt und leuchten nun, falls sie angeregt werden, bevor sie die Wand erreichen, mit vermindertem Dopplereffekt. Das in dem Stahlrohr außerhalb des Beobachtungsraumes liegende Metallstäbchen *H* wird nicht so intensiv gekühlt, weil es ganz lose in dem Stahlrohr liegt; es kann durch das Bombardement der positiven Ionen lokal erhitzt werden, so daß eine relativ starke Verdampfung der Atome eintritt. Die Wände des Entladungsraumes beziehen sich bald mit einer Schicht des zu untersuchenden Metalls. Es ist dann die Möglichkeit gegeben, daß nur Atome des Edelgases und des betreffenden Metalles in der Entladungsbahn sind. Je besser diese Bedingung erfüllt ist, desto intensiver wird das Leuchten der Metallinien. Es würden die wenigen Metallatome aber nur schwach in Erscheinung treten, wenn nicht ein anderer Effekt hinzukäme, der eine ungewöhnlich starke Anregung der Metallatome bewirken würde. Die

* H. Schüler, l. c.

elastische Reflexion der Elektronen an den Edelgasatomen bis zu bestimmten Geschwindigkeiten (bei Ar 11,6 Volt) ist die Ursache dafür, daß sehr viel Energie auf die Metallatome übertragen wird, die ja gewöhnlich weniger Energie zur Anregung gebrauchen als die Edelgase. Es wird also ein verhältnismäßig hoher Prozentsatz der Metallatome immer angeregt sein. Auf diese Weise ist auch erreicht, daß der Partialdruck des Metalldampfes niedrig gehalten werden kann und eine störende Beeinflussung der Metallatome untereinander vermieden wird. Gerade diese Tatsache muß bei der Beurteilung der Lichtquelle berücksichtigt

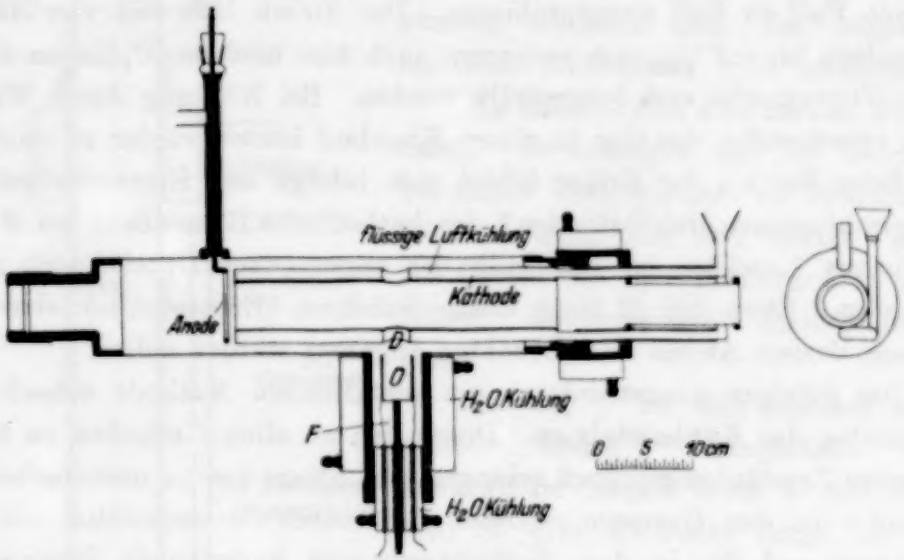


Fig. 2.

werden, weil sonst eine Verbesserung der Qualität der Linien bei schweren Elementen wie Tl, wo der Dopplereffekt nicht mehr eine so beherrschende Rolle spielt, nicht zu verstehen ist.

Das gleiche Prinzip, das soeben für Emissionslinien diskutiert worden ist, läßt sich bei der gleichen Apparatur auch für Absorption durchführen. Erhöht man durch starke Stromsteigerung bei Na z. B. (400 bis 500 mA) den Metalldampfdruck im Raume B, so werden die Spektrallinien, wie zu erwarten ist, verbreitert. Es diffundieren aber gleichzeitig Metallatome in den Raum J; durch das Edelgas abgekühlt, bewirken sie auf der verbreiterten Linie eine außerordentlich scharfe Absorption*. Es ist also auch möglich, für feine Absorptionslinien sehr günstige Bedingungen zu schaffen.

---

* H. Schüler, beim Na beobachtet, siehe l. c.

Die in Fig. 1 dargestellte Versuchsanordnung läßt sich, besonders was die Form des Entladungsraumes anbetrifft, noch in vieler Beziehung variieren.

In Fig. 2 ist eine Variation, wie sie zurzeit hier ausprobiert wird, schematisch wiedergegeben. In einem Nebenraum *F*, von Wasserkühlung umgeben, befindet sich das elektrische Öfchen *O*, das den Metalldampf erzeugt; durch die Öffnung *D* diffundiert dieser in die horizontal gelagerte Kathode; sie ist doppelwandig und kann durch flüssige Luft usw. gekühlt werden. Die Anordnung hat den Vorteil, daß die mit dem Zerstäubungs- oder Verdampfungsprozeß immer verbundene Wärmeentwicklung nur zu einem geringen Teil durch die flüssige Luft kompensiert werden muß. Das bedeutet eine Ersparnis an flüssiger Luft. Außerdem lassen sich Absorptionsversuche mit kontinuierlichem Licht bequemer durchführen.

Das für die Versuche nötige Argon wurde in liebenswürdiger Weise von der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen in Höllriegelskreuth kostenlos zur Verfügung gestellt; auch an dieser Stelle sei ihr dafür gedankt. Ebenfalls sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ihre Unterstützung der verbindlichste Dank ausgesprochen.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Serien im Xenonbogenspektrum.

Von **W. Gremmer** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1929.)

Es wurde das Bogenspektrum des Xenons mit einem 4 m-Gitter photographiert und ausgemessen. Durch besondere konstante Schwingungsdifferenzen, die dabei gefunden wurden, gelang es, einen großen Teil von Linien in Serien zu ordnen. Das Spektrum zeigt einen ähnlichen Aufbau wie die Spektren von Neon, Argon und Krypton. Nach Paschens Bezeichnung beim Neon konnten die 4 *s*-Terme, die Folgen der 10 *p*-Terme und die Termfolgen vier weiterer wasserstoffähnlicher Terme bestimmt werden. Durch Kombinationen dieser Terme lassen sich viele Linien des Spektrums deuten.

Das Spektrum des Xenons wurde kurz nach der Entdeckung dieses Edelgases durch Ramsay und Travers von denselben Forschern und von Runge untersucht; jedoch war das Gas sehr stark mit Krypton und zum Teil mit Argon verunreinigt, so daß es nur gelang, ein paar Linien als neue bisher unbekannte Linien dem Xenon zuzuschreiben. Liveing und Dewar* und besonders Baly** haben später das Spektrum des Xenons ausgemessen. Ihre Veröffentlichungen waren lange Jahre für spektroskopische Untersuchungen maßgebend und sind die einzigen, die von der älteren Literatur beachtenswert sind. — Merrill*** veröffentlicht 1919 eine ganze Anzahl von Linien des Kryptons und Xenons im Rot und Ultrarot und ergänzt dadurch beträchtlich die Spektren der schweren Edelgase, denn Baly hatte dem damaligen Stande der photographischen Technik gemäß nur bis 6500 Å messen können. Merrill gibt in derselben Arbeit auch genauere Wellenlängen einiger Linien im Violetten an. 1926 mißt Otsuka**** genau die Wellenlängen bekannter Linien, doch kann er bei einer ganzen Anzahl von Linien nicht entscheiden, ob es sich um Krypton- oder Xenonlinien handelt. Offenbar gelang es ihm nicht, Krypton und Xenon genügend zu trennen. Interferometrische Messungen einiger Linien veröffentlicht zuerst Meggers†.

---

* G. D. Liveing und J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **68**, 389—398, 1901.
** E. C. C. Baly, Phil. Trans. (A) **202**, 183—242, 1903.
*** P. W. Merrill, Scient. Pap. Bur. of Stand. Nr. 345, 1919.
**** O. Otsuka, ZS. f. Phys. **36**, 786, 1926.
† W. F. Meggers, Scient. Pap. Bur. of Stand. **17**, 193, 1921.

Für die Analyse des Spektrums war eine Neuaufnahme und Neumessung des ganzen Spektrums erforderlich, schon deshalb, um zu entscheiden, ob einige Linien dem Xenon- oder Kryptonspektrum angehörten. Die Aufnahmen wurden mit einem Konkavgitter von 4 m Krümmungsradius in fester Aufstellung gemacht. Zum Ausmessen des Spektrums dienten Neonlinien und die von Merrill, Otsuka und Meggers genau gemessenen Xenonlinien.

Als Lichtquelle dienten kleine mit Xenon gefüllte Geisslerröhren, die von Goetze in Leipzig bezogen waren. Die Röhren brannten an einer Hochspannungsbatterie von 1600 Volt unter Vorschaltung entsprechender Silitwiderstände mit einem Strom von 15 mA. Es wurde 36 bis 60 Stunden lang belichtet.

An photographischen Platten wurden folgende Sorten benutzt: Agfa Ultra Special für Violett; für Grün und Gelb Agfa Andress-Platte; für

Tabelle 1. Bestimmung der Seriengrenzen.

$$\nu = G - \frac{R}{(m + a + a(G - \nu))^2}; \quad R = 109737{,}10.$$

Serie $1s_5 - m p_8$.

$G = 30764{,}75_2$, $a = +\,0{,}464234_6$, $a = -\,4{,}4438 \cdot 10^{-6}$.

m	Int.	$\lambda_{beob.}$	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	$\nu_{ber.} - \nu_{beob.}$
2	10	8819,59	11335,25	11357,30	+ 22,05
3	10	4671,22	21401,71	21397,02	− 4,69
4	6	3967,55	25197,37	25196,91	− 0,46
5	3	3693,49	27066,99	27067,23	+ 0,24
6	2	3554,05	28128,90	28129,06	+ 0,16
7	1	3472,37	28790,56	28790,49	− 0,07
8	0	3420,10	29230,56	29230,56	0,00

$1s_5 = 30764{,}75$.

Mittelwert der Serien $1s_2 - mX$ und $1s_2 - mY$.

$G = 20648{,}12_8$, $a = -\,0{,}053903$, $a = 2{,}1588 \cdot 10^{-6}$.

m	Int.	$\lambda X_{beob.}$	$\lambda Y_{beob.}$	$\nu X_{beob.}$	$\nu Y_{beob.}$	Mittelwert $\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	$\nu_{ber.} - \nu_{beob.}$
4	4; 4	7321,50	16,31	13654,64	64,33	13659,49	13654,49	− 5,00
5	4; 4	6179,67	78,32	16177,63	81,16	16179,40	16179,90	+ 0,50
6	5; 5	5696,45	95,71	17549,93	52,21	17551,07	17551,33	+ 0,26
7	4; 4	5440,36	39,91	18376,04	77,56	18376,80	18376,91	+ 0,11
8	2; 2	5286,40	86,09	18911,22	12,32	18911,77	18911,78	+ 0,01
9	1	5185,82		19277,99		19277,99	19277,88	− 0,11
10	0	5116,46		19539,33		19539,33	19539,37	+ 0,04

$1s_2 = 20648{,}13$; $1s_5 - 1s_2 = 10117{,}56$; $1s_5 = 30765{,}69$.

Rot und Ultrarot wurden Schleussner-Gelbetikett und Eisenberger Reform und Extra Rapid-Platten verwendet. Diese Platten wurden mit Dicyanin A, mit Neocyanin, ferner mit Rubrocyanin* und Allocyanin* sensibilisiert. Es gelang so, mit dem 4 m-Gitter bis 9923,2 Å zu photographieren.

Ähnlich wie in den schon bekannten Spektren der Edelgase war zu erwarten, daß beim Xenon die Hauptserien als Kombinationen $1\,s_i - m\,p_k$ im Violetten auslaufen würden. Es ließen sich einige sehr oft vorkommende Schwingungsdifferenzen im Violetten nachweisen. Mit Hilfe dieser konstanten Schwingungsdifferenzen gelang es, die im Violetten

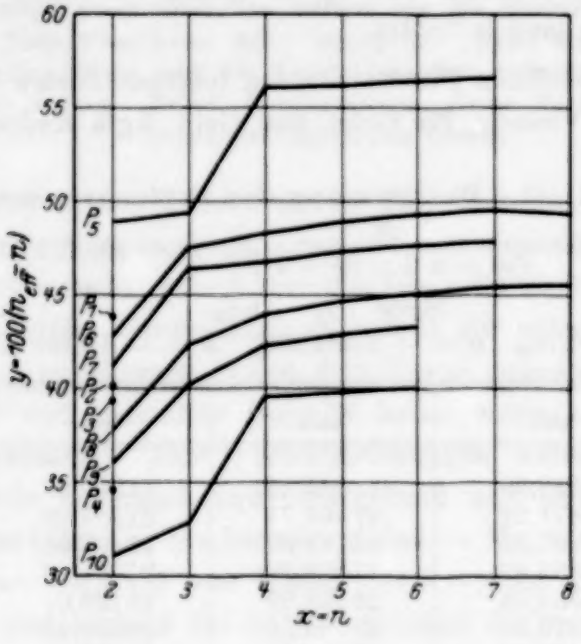


Fig. 1.

liegenden Linien in besondere Serien zu ordnen. Die Bezeichnung dieser Serien ist in den Tabellen wie beim Neonspektrum nach Paschen gewählt. Die Numerierung der Terme ist der Größe nach durchgeführt.

Um die Größe der Terme absolut zu berechnen, ist die genaue Grenze mindestens einer Serie erforderlich. Zweckmäßig wählt man dazu eine Serie, die eine genügende Anzahl beobachteter Glieder besitzt und möglichst einer der bekannten Serienformeln genügt. Diese Bedingungen sind am besten erfüllt für die Serie $1\,s_5 - m\,p_8$ und die beiden wasserstoffähnlichen Serien $1\,s_2 - m\,X$ und $1\,s_3 - m\,Y$. Diese Serien

* Proben dieser Farbstoffe wurden mir von der Agfa freundlichst überlassen.

folgen nahezu der Ritzformel $\sqrt{\frac{R}{T}} = m + a + \alpha . T$ und aus ihren Termfolgen ist die Seriengrenze absolut berechnet worden (Tabelle 1).

Die Rydbergkonstante ist gleich 109737,1 gesetzt. Die Serie $1s_5 - mp_8$ ergibt als Grenze $1s_5 = 30764{,}75$. Da die beiden wasserstoffähnlichen Serien $1s_3 - mX$ und $1s_2 - mY$ eng nebeneinander laufen und ihre höheren Glieder sogar zusammenfallen, wurde die Grenze $1s_3$ aus dem Mittelwert der Glieder dieser Serien errechnet zu $1s_2 = 20648{,}13$. Aus den beobachteten und eingeordneten Linien des Spektrums wurde die mittlere Aufspaltung $1s_5 - 1s_3 = 10117{,}56$ bestimmt. Dann errechnet sich $1s_5 = 30765{,}69$ über die Grenze s_3 und $1s_5 = 30764{,}75$ (siehe oben) direkt als Grenze s_5. Das Mittel beider Werte ist $1s_5 = 30765{,}22\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dieser Betrag dürfte bestimmt auf eine Einheit sicher sein. An diesen Wert sind alle Terme des Xenonspektrums angeschlossen worden:

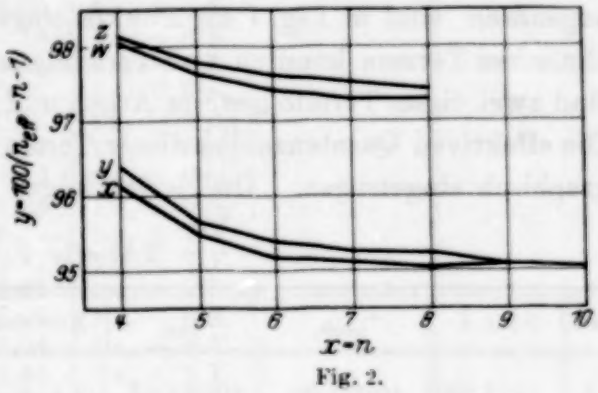


Fig. 2.

$2p_1$	7972,73	$2p_6$	18620,51	$1s_2$	20647,66
$2p_2$	8554,03	$2p_7$	18876,85	$1s_3$	21635,89
$2p_3$	8670,43	$2p_8$	19429,97	$1s_4$	29787,65
$2p_4$	9453,65	$2p_9$	19713,10	$1s_5$	30765,22
$2p_5$	17713,00	$2p_{10}$	20563,68		

Nach den so errechneten Grenzen $1s_i$ laufen die Serien $1s_i - mp_k$ für $k = 5$ bis 10. Um über den Gang dieser Serien ein Bild zu gewinnen, ist es üblich, für jeden Term die effektive Quantenzahl anzugeben. Fig. 1 gibt eine graphische Darstellung der Werte $n_{\mathrm{eff.}} - n$ für diese sechs Hauptserien. Die Termfolgen p_6, p_7, p_8, p_9 bilden nahezu eine Ritzfolge und haben alle ähnlichen Gang. Stark davon abweichend, aber in sich ähnlich laufen die Termfolgen p_5 und p_{10}. Von den vier verschobenen Termen, die zu einer weit höheren Seriengrenze auslaufen, konnten die Anfangsglieder der Serien $1s_i - mp_k$ beobachtet werden und dadurch wurden die verschobenen Terme $2p_1$, $2p_2$, $2p_3$ und $2p_4$ bestimmt. In den schon bekannten Spektren der Edelgase ist gefunden, daß die Verschiebung ungefähr gleich $1s_5 - 1s_3$ ist und daß die verschobenen Terme, addiert um diese Konstante, der Größenordnung nach

gleich den unverschobenen Termen werden. Eine Abschätzung der Verschiebungskonstanten ergibt $\sim 10480 \pm 400$.

$2p_1 = 7972{,}73$	$2p_1 + A = 18452{,}73$
$2p_2 = 8554{,}03$	$2p_2 + A = 19034{,}03$
$2p_3 = 8670{,}43$	$2p_3 + A = 19150{,}43$
$2p_4 = 9453{,}65$	$2p_4 + A = 19933{,}65$

Es ergeben sich Werte für $2p_i + A$, die denen der unverschobenen Terme entsprechen. Die effektiven Quantenzahlen, die diesen Termen angehören, sind in Fig. 1 als Punkte eingetragen. Von den wasserstoffähnlichen Termen konnten vier Termfolgen beobachtet werden. Im Neon sind zwei dieser Termfolgen, im Argon und Krypton drei gefunden worden. Die effektiven Quantenzahlen dieser Terme X, Y, W und Z sind in Fig. 2 graphisch eingetragen. Die Serien folgen gut der Ritzformel.

Tabelle 2.

Int.	λ Int. Å	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination	Beobachter	Bemerkungen
3	9923,23	10074,60	10074,55	$1s_4 - 2p_9$		
3	9799,75	10201,54	10201,54	$1s_5 - 2p_{10}$		
1	9306,69	10741,65	10741,91	$1s_2 - 3p_{10}$		
6	9162,66	10910,86	10910,80	$1s_4 - 2p_7$	Mr 2,76	
7	9045,60	11052,06	11052,12	$1s_5 - 2p_9$	Mr 5,44	
8	8952,38	11167,14	11167,14	$1s_4 - 2p_6$	Mr 2,25	
			11166,76	$1s_2 - 3p_9$		
5	8930,93	11193,96	11194,01	$1s_2 - 2p_4$		
10	8819,59	11335,25	11335,25	$1s_5 - 2p_8$	Mr 9,38	
3	8692,22	11501,38	11501,27	$1s_2 - 3p_7$		
5	8648,56	11559,44	11559,48	$1s_2 - 3p_6$		
4	8576,08	11657,13	11657,09	$1s_2 - 3p_5$		
2	8522,60	11730,28	11730,14	$1s_3 - 3p_{10}$		
9	8409,32	11888,30	11888,37	$1s_5 - 2p_7$	Mr 9,17	
8	8346 85	11977,28	11977,23	$1s_2 - 2p_3$	Mr 6,76	
9	8279,47	12074,65	12074,65	$1s_4 - 2p_5$		
6	8266,55	12093,63	12093,63	$1s_2 - 2p_2$	Mr 6,52	
10	8231,78	12144,70	12144,71	$1s_5 - 2p_6$	Mr 1,62	
6	8206,36	12182,32	12182,24	$1s_3 - 2p_4$	Mr 6,30	
5	7967,39	12547,72	12547,71	$1s_3 - 3p_6$	Mr 7,34	
6	7887,44	12674,90	12674,93	$1s_2 - 2p_1$	Mr 7,42	
7	7642,03	13081,94	13081,86	$1s_3 - 2p_2$	Mr 2,04	
4	7321,50	13654,64	13654,63	$1s_2 - 4X$	Mr 1,43	
3	7316,92	13663,19	13663,16	$1s_3 - 2p_1$?		
4	7316,31	13664,33	13664,30	$1s_2 - 4Y$	Mr 6,32	
4	7285,34	13722,41	13722,18	$1s_2 - 4W$?	Mr 5,36	
4	7284,00	13724,94	13724,90	$1s_2 - 4Z$	Mr 3,90	
6	6827,31	14643,02	14642,86	$1s_3 - 4X$	Mr 7,19	
3	6678,93	14968,33	14968,16	$1s_2 - 4p_{10}$		
0	6648,71	15036,37	15036,16	$1s_2 - 4p_9$		
3	6583,24	15185,90	15185,81	$1s_2 - 4p_6$		
4	6504,20	15370,44	15370,23	$1s_2 - 4p_5$	Mr 4,1	
3	6265,29	15956,55	15956,39	$1s_3 - 4p_{10}$		
4	6179,67	16177,63	16177,58	$1s_2 - 5X$	Mr 9,6	

Int.	λ Int. Å	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination	Beobachter	Bemerkungen
4	6178,32	16181,16	16181,02	$1s_2 - 5Y$	Mr 8,32	
4	6163,95	16218,88	16218,77	$1s_2 - 5Z$	Mr 3,8	
2	5921,97	16881,60	16881,78	$1s_2 - 5p_{10}$		
0	5906,78	16925,02	16925,02	$1s_2 - 5p_9$		
2	5878,89	17005,28	17005,18	$1s_2 - 5p_6$		
0	5846,26	17100,22	17100,21	$1s_2 - 5p_5$		
5	5823,88	17165,93	17165,81	$1s_2 - 5X$	Mr 3,98	
5	5696,45	17549,93	17549,86	$1s_2 - 6X$		
5	5695,71	17552,21	17552,13	$1s_2 - 6Y$		
4	5688,31	17575,05	17575,05	$1s_2 - 6Z$		
3	5594,39	17870,07	17870,01	$1s_3 - 5p_{10}$		
1	5563,50	17969,32	17969,48	$1s_2 - 6p_{10}$		
0	5555,10	17996,49	17996,60	$1s_2 - 6p_9$		
3	5540,35	18044,40	18044,49	$1s_2 - 6p_6$		
1	5523,05	18100,95	18101,04	$1s_2 - 6p_5$		
4	5440,36	18376,04	18376,50	$1s_2 - 7X$		
4	5439,91	18377,56	18377,47	$1s_2 - 7Y$		
3	5435,56	18392,27	18392,27	$1s_2 - 7Z$		
4	5392,83	18538,00	18538,09	$1s_3 - 6X$		
2	5286,40	18911,22	18911,54	$1s_2 - 8X$		
2	5286,09	18912,32	18912,46	$1s_2 - 8Y$		
1	5283,39	18921,99	18921,99	$1s_2 - 8Z$		
1	5273,39	18957,87	18957,71	$1s_3 - 6p_{10}$		
1	5185,82	19277,99	19277,99	$1s_2 - 9X$ $1s_2 - 9Y$		doppelt
3	5162,72	19364,26	19364,73	$1s_3 - 7X$		
0	5116,46	19539,33	19539,33	$1s_2 - 10X$ $1s_2 - 10Y$		diffus
7	5028,28	19881,98	19881,90	$1s_4 - 3p_{10}$		
2	5023,87	19899,44	19899,77	$1s_3 - 8X$		
8	4923,16	20306,54	20306,75	$1s_4 - 3p_9$	Otsk	Mg Interf. 3,246
8	4916,51	20333,97	20334,00	$1s_4 - 2p_4$		
8	4843,31	20641,29	20641,26	$1s_4 - 3p_7$		
8	4829,705	20699,37	20699,47	$1s_4 - 3p_6$	Mg Interf.	Otsk 9,72;
9	4807,019	20797,03	20797,08	$1s_4 - 3p_5$	Mg Interf.	Otsk 7,04; Mr 7,06
7	4792,64	20859,51	20859,47	$1s_5 - 3p_{10}$	Otsk	
10	4734,154	21117,18	21117,22	$1s_4 - 2p_3$	Mg Interf.	Otsk 4,16; Mr 4,18
2	4708,20	21233,61	21233,62	$1s_4 - 2p_2$		
8	4697,020	21284,15	21284,32	$1s_5 - 3p_9$	Mg Interf.	Otsk 7,02; Mr 7,02
7	4690,98	21311,56	21311,57	$1s_5 - 2p_4$	Otsk	
10	4671,225	21401,71	21401,71	$1s_5 - 3p_8$	Mg Interf.	Otsk 1,22; Mr 1,22
10	4624,275	21618,68	21618,83	$1s_5 - 3p_7$	Mg Interf.	Otsk 4,26; Mr 4,27
7	4611,86	21677,16	21677,04	$1s_5 - 3p_6$	Otsk	
8	4582,746	21814,91	21814,92	$1s_4 - 2p_1$	Mg Interf.	Otsk 2,73;
9	4524,680	22094,78	22094,79	$1s_5 - 2p_3$	Mg Interf.	Otsk 4,68; Mr 4,70
10	4500,978	22211,12	22211,19	$1s_5 - 2p_2$	Mg Interf.	Otsk 0,97; Mr 0,98
5	4385,77	22794,63	22794,62	$1s_4 - 4X$	Otsk	
6	4383,90	22804,35	22804,29	$1s_4 - 4Y$		

Int.	λ Int. Å	$\nu'_{beob.}$	$\nu'_{ber.}$	Kombination	Beobachter	Bemerkungen
4	4372,28	22864,96	22864,89	$1s_4 - 4Z$		
3	4205,45	23772,00	23772,19	$1s_5 - 4X$		
5	4203,72	23781,78	23781,86	$1s_5 - 4Y$	Otsk 3,69	
6	4193,54	23839,50	23839,74	$1s_5 - 4W$	Otsk 3,53	
4	4193,04	23842,35	23842,46	$1s_5 - 4Z$		
1	4146,82	24108,09	24108,15	$1s_4 - 4p_{10}$		
4	4135,15	24176,12	24176,15	$1s_4 - 4p_9$		
5	4116,11	24287,95	24287,84	$1s_4 - 4p_7$	Otsk	
5	4109,72	24325,72	24325,80	$1s_4 - 4p_6$	Otsk	
6	4078,82	24510,00	24510,22	$1s_4 - 4p_5$		
4	3985,25	25085,46	25085,72	$1s_5 - 4p_{10}$		
4	3974,46	25153,55	25153,72	$1s_5 - 4p_9$		
6	3967,55	25197,37	25197,37	$1s_5 - 4p_8$	Otsk	Mr 7,6
2	3956,88	25265,30	25265,41	$1s_5 - 4p_7$		
6	3950,93	25303,36	25303,37	$1s_5 - 4p_6$	Otsk 0,92	
2	3948,75	25317,33	25317,57	$1s_4 - 5X$		
3	3948,20	25320,86	25321,01	$1s_4 - 5Y$		
1	3942,33	25358,56	25358,76	$1s_4 - 5Z$		
1	3835,48	26064,98	26065,01	$1s_4 - 5p_9$		
3	3826,85	26123,76	26123,76	$1s_4 - 5p_7$		
2	3823,74	26145,01	26145,17	$1s_4 - 5p_6$		
3	3809,87	26240,19	26240,20	$1s_4 - 5p_5$		
1	3801,90	26295,20	26295,14	$1s_5 - 5X$		
3	3801,41	26298,59	26298,58	$1s_5 - 5Y$		
4	3796,33	26333,77	26333,77	$1s_5 - 5W$		
1	3795,95	26336,41	26336,33	$1s_5 - 5Z$		
1	3745,68	26689,86	26689,85	$1s_4 - 6X$		
2	3745,37	26692,07	26692,12	$1s_4 - 6Y$		
1	3702,73	26999,45	26999,34	$1s_5 - 5p_{10}$		
1	3696,82	27042,61	27042,58	$1s_5 - 5p_9$		
3	3693,49	27066,99	27066,99	$1s_5 - 5p_8$		
3	3685,89	27122,80	27122,74	$1s_5 - 5p_6$		
1	3679,27	27171,59	27171,59	$1s_4 - 6p_7$		
1	3677,51	27184,60	27184,48	$1s_4 - 6p_6$		
2	3669,88	27241,11	27241,03	$1s_4 - 6p_5$		
2	3633,03	27517,41	27516,49	$1s_4 - 7X$		doppelt
			27517,46	$1s_4 - 7Y$		
2	3613,04	27669,66	27669,69	$1s_5 - 6Y$		
3	3610,31	27690,58	27690,58	$1s_5 - 6W$		
1	3592,78	27825,69	27825,69	$1s_4 - 7p_7$		
1	3591,64	27834,52	27834,40	$1s_4 - 7p_6$		
2	3586,98	27870,68	27870,68	$1s_4 - 7p_5$		
1	3563,77	28052,19	28051,53	$1s_4 - 8X$		diffus
			28052,45	$1s_4 - 8Y$		
0	3555,90	28114,27	28114,16	$1s_5 - 6p_9$		
2	3554,05	28128,90	28128,90	$1s_5 - 6p_8$		
2	3549,87	28162,03	28162,05	$1s_5 - 6p_6$		
1	3508,39	28494,98	28495,03	$1s_5 - 7Y$		
2	3506,75	28508,30	28508,30	$1s_5 - 7W$		
1	3472,37	28790,56	28790,56	$1s_5 - 7p_8$		
1	3469,80	28811,84	28811,97	$1s_5 - 7p_6$		
0	3443,68	29030,41	29030,02	$1s_5 - 8Y$		
1	3442,67	29038,93	29038,93	$1s_5 - 8W$		
0	3420,10	29230,56	29230,56	$1s_5 - 8p_8$		
0	3418,51	29244,15	29244,15	$1s_5 - 8p_6$		

Hauptserien $m\,p_{10}$.

Grenzen: $1\,s_5 = 30765{,}22$; $1\,s_4 = 29787{,}65$; $1\,s_3 = 21635{,}89$; $1\,s_2 = 20647{,}66$.

Komb.	m	2	3	4	5	6
$s_5\,p_{10}$	λ	9799,75	4792,64	3985,25	3702,73	
	ν	10201,54	20859,51	25085,46	26999,45	
	$m\,p_{10}$	20563,68	9905,71	5679,76	3765,77	
$s_4\,p_{10}$	λ		5028,28	4146,82		
	ν		19881,98	24108,09		
	$m\,p_{10}$		9905,67	5679,56		
$s_3\,p_{10}$	λ		8522,60	6265,29	5594,39	5273,39
	ν		11730,28	15956,55	17870,07	18957,87
	$m\,p_{10}$		9905,61	5679,34	3765,82	2678,02
$s_2\,p_{10}$	λ		9306,69	6678,93	5921,97	5563,50
	ν		10741,65	14968,33	16881,60	17969,32
	$m\,p_{10}$		9906,01	5679,33	3766,06	2678,34
	$m\,p_{10}$	20563,68	9905,75	5679,50	3765,88	2678,18
	$\sqrt{\frac{R}{m\,p_{10}}}$	2,3101	3,3284	4,3956	5,3981	6,4011

Hauptserien $m\,p_9$.

Grenzen: $1\,s_5 = 30765{,}22$; $1\,s_4 = 29787{,}65$; $1\,s_2 = 20647{,}66$.

Komb	m	2	3	4	5	6
$s_5\,p_9$	λ	9045,60	4697,020	3974,46	3696,82	3555,90
	ν	11052,06	21284,15	25153,55	27042,61	28114,27
	$m\,p_9$	19713,16	9481,07	5611,67	3722,61	2650,95
$s_4\,p_9$	λ	9923,23	4923,16	4135,15	3835,48	
	ν	10074,60	20306,54	24176,12	26064,98	
	$m\,p_9$	19713,05	9481,11	5611,53	3722,67	
$s_2\,p_9$	λ		8952,38	6648,71	5906,78	5555,10
	ν		11167,14	15036,37	16925,02	17996,49
	$m\,p_9$		9480,52	5611,29	3722,64	2651,17
	$m\,p_9$	19713,10	9480,90	5611,50	3722,64	2651,06
	$\sqrt{\frac{R}{m\,p_9}}$	2,3594	3,4021	4,4222	5,4294	6,4338

Hauptserien $m\,p_8$. Grenzen: $1\,s_5 = 30765{,}22$.

Komb.	m	2	3	4	5	6	7	8
$s_5\,p_8$	λ	8819,59	4671,225	3967,55	3693,49	3554,05	3472,37	3420,10
	ν	11335,25	21401,71	25197,37	27066,99	28128,90	28790,56	29230,56
	$m\,p_8$	19429,97	9363,51	5567,85	3698,23	2636,32	1974,66	1534,66
	$m\,p_8$	19429,97	9363,51	5567,85	3698,23	2636,32	1974,66	1534,66
	$\sqrt{\frac{R}{m\,p_8}}$	2,3765	3,4234	4,4395	5,4473	6,4518	7,4547	8,4561

Hauptserien mp_7. Grenzen: $1s_5 = 30765{,}22$; $1s_4 = 29787{,}65$; $1s_2 = 20647{,}66$.

Komb.	m	2	3	4	5	6	7
$s_5 p_7$	λ	8409,32	4624,275	3956,88			
	ν	11888,30	21618,68	25265,30			
	$m p_7$	18876,92	9146,54	5499,92			
$s_4 p_7$	λ	9162,66	4843,31	4116,11	3826,85	3679,27	3592,78
	ν	10910,86	20641,29	24287,95	26123,76	27171,59	27825,69
	$m p_7$	18876,79	9146,36	5499,70	3663,89	2616,06	1961,96
$s_2 p_7$	λ		8692,22				
	ν		11501,38				
	$m p_7$		9146,28				
	$m p_7$	18876,85	9146,39	5499,81	3663,89	2616,06	1961,96
	$\sqrt{\frac{R}{m p_7}}$	2,4111	3,4638	4,4669	5,4727	6,4767	7,4788

Hauptserien $m p_6$.
Grenzen: $1s_5 = 30765{,}22$; $1s_4 = 29787{,}65$; $1s_3 = 21635{,}89$; $1s_2 = 20647{,}66$.

Komb.	m	2	3	4	5	6	7	8
$s_5 p_6$	λ	8231,78	4611,86	3950,93	3685,89	3549,87	3469,80	3418,51
	ν	12144,70	21677,16	25303,36	27122,80	28162,03	28811,84	29244,15
	$m p_6$	18620,52	9088,06	5461,86	3642,42	2603,19	1953,38	1521,07
$s_4 p_6$	λ	8952,38	4829,705	4109,72	3823,74	3677,51	3591,64	
	ν	11167,14	20699,37	24325,72	26145,01	27184,60	27834,52	
	$m p_6$	18620,51	9088,28	5461,93	3642,64	2603,05	1953,13	
$s_3 p_6$	λ		7967,39					
	ν		12547,72					
	$m p_6$		9088,17					
$s_2 p_6$	λ		8648,56	6583,24	5878,89	5540,35		
	ν		11559,44	15185,90	17005,28	18044,40		
	$m p_6$		9088,22	5461,76	3642,38	2603,26		
	$m p_6$	18620,51	9088,18	5461,85	3642,48	2603,17	1953,25	1521,07
	$\sqrt{\frac{R}{m p_6}}$	2,4276	3,4749	4,4824	5,4888	6,4927	7,4955	8,4938

Hauptserien $m p_5$. Grenzen: $1s_4 = 29787{,}65$; $1s_2 = 20647{,}66$.

Komb.	m	2	3	4	5	6	7
$s_4 p_5$	λ	8279,47	4807,019	4078,82	3809,87	3669,88	3586,98
	ν	12074,65	20797,03	24510,00	26240,19	27241,11	27870,68
	$m p_5$	17713,00	8990,62	5277,65	3547,46	2546,54	1916,97
$s_2 p_5$	λ		8576,08	6504,20	5846,26	5523,05	
	ν		11657,13	15370,44	17100,22	18100,95	
	$m p_5$		8990,53	5277,22	3547,44	2546,71	
	$m p_5$	17713,00	8990,57	5277,43	3547,45	2546,62	1916,97
	$\sqrt{\frac{R}{m p_5}}$	2,4890	3,4937	4,5600	5,5618	6,5644	7,5660

Hauptserien $2p_4$, $2p_3$, $2p_2$, $2p_1$ (verschobene Terme).
Grenzen: $1s_5 = 30765{,}22$; $1s_4 = 29787{,}65$; $1s_3 = 21635{,}89$; $1s_2 = 20647{,}66$.
$A = 10480{,}00$.

Komb.	m	$2p_4$	$2p_3$	$2p_2$	$2p_1$
$s_5\,2p_i$	λ	4690,98	4524,680	4500,978	
	ν	21311,56	22094,78	22211,12	
	$2p_i$	9453,66	8670,44	8554,10	
$s_4\,2p_i$	λ	4916,51	4734,154	4708,20	4582,746
	ν	20333,97	21117,18	21233,61	21814,91
	$2p_i$	9453,68	8670,47	8554,04	7972,74
$s_3\,2p_i$	λ	8206,36		7642,03	[7316,92
	ν	12182,32		13081,94	13663,19]?
	$2p_i$	9453,57		8553,95	7972,70
$s_2\,2p_i$	λ	8930,93	8346,85	8266,55	7887,44
	ν	11193,96	11977,28	12093,63	12674,90
	$2p_i$	9453,70	8670,38	8554,03	7972,76
	$2p_i$	9453,65	8670,43	8554,03	7972,73
	$2p_i + A$	19933,65	19150,43	19034,03	18452,73
	$\sqrt{\frac{R}{2p_i + A}}$	2,3463	2,3938	2,4011	2,4386

Serien mX (wasserstoffähnlicher Term).
Grenzen: $1s_5 = 30765{,}22$; $1s_4 = 29787{,}65$; $1s_3 = 21635{,}89$; $1s_2 = 20647{,}66$.

Komb.	m	4	5	6	7	8	9	10
$s_5\,X$	λ	4205,45	3801,90					
	ν	23772,00	26295,20					
	mX	6993,22	4470,02					
$s_4\,X$	λ	4385,77	3948,75	3745,68	3633,03	3563,77		
	ν	22794,63	25317,33	26689,86	27517,41	28052,19		
	mX	6993,02	4470,32	3097,79	2270,24	1735,46		
$s_3\,X$	λ	6827,31	5823,88	5392,83	5162,72	5023,87		
	ν	14643,02	17165,93	18538,00	19364,26	19899,44		
	mX	6992,87	4469,96	3097,89	2271,63	1736,45		
$s_2\,X$	λ	7321,50	6179,67	5696,45	5440,36	5286,40	5185,82	5116,46
	ν	13654,64	16177,63	17549,93	18376,04	18911,22	19277,99	19539,33
	mX	6993,02	4470,03	3097,73	2271,62	1736,44	1369,67	1108,33
	mX	6993,03	4470,08	3097,80	2271,16	1736,12	1369,67	1108,33
	$\sqrt{\frac{R}{mX}}$	3,9614	4,9547	5,9518	6,9511	7,9504	8,9509	9,9504

Serien mY (wasserstoffähnlicher Term).
Grenzen: $1s_5 = 30765{,}22$; $1s_4 = 29787{,}65$; $1s_2 = 20647{,}66$.

Komb.	m	4	5	6	7	8	9	10
$s_5 Y$	λ	4203,72	3801,41	3613,04	3508,39	3443,68		
	ν	23781,78	26298,59	27669,66	28494,98	29030,41		
	mY	6983,44	4466,63	3095,56	2270,24	1734,81		
$s_4 Y$	λ	4383,90	3948,20	3745,37	3633,03	3563,77		
	ν	22804,35	25320,86	26692,07	27517,41	28052,19		
	mY	6983,30	4466,79	3095,58	2270,24	1735,46		
$s_2 Y$	λ	7316,31	6178,32	5695,71	5439,91	5286,09	5185,82	5116,46
	ν	13664,33	16181,16	17552,21	18377,56	18912,32	19277,99	19539,33
	mY	6983,33	4466,50	3095,45	2270,10	1735,34	1369,67	1108,33
	mY	6983,36	4466,64	3095,53	2270,19	1735,20	1369,67	1108,33
	$\sqrt{\frac{R}{mY}}$	3,9641	4,9566	5,9540	6,9526	7,9525	8,9509	9,9504

Serien mW (wasserstoffähnlicher Term).
Grenzen: $1s_5 = 30765{,}22$; $[1s_2 = 20647{,}66]$?

Komb.	m	4	5	6	7	8
$s_5 W$	λ	4193,54	3796,33	3610,31	3506,75	3442,67
	ν	23839,50	26333,77	27690,58	28508,30	29038,93
	mW	6925,72	4431,45	3074,64	2256,92	1726,29
$s_2 W$	λ	[7285,34				
	ν	13722,41	?			
	mW	6925,25]				
	mW	6925,48	4431,45	3074,64	2256,92	1726,29
	$\sqrt{\frac{R}{mW}}$	3,9806	4,9763	5,9742	6,9730	7,9730

Serien mZ (wasserstoffähnlicher Term).
Grenzen: $1s_5 = 30765{,}22$; $1s_4 = 29787{,}65$; $1s_2 = 20647{,}66$.

Komb.	m	4	5	6	7	8
$s_5 mZ$	λ	4193,04	3795,95			
	ν	23842,35	26336,41			
	mZ	6922,87	4428,81			
$s_4 mZ$	λ	4372,28	3942,33			
	ν	22864,96	25358,56			
	mZ	6922,69	4429,09			
$s_2 mZ$	λ	7284,00	6163,95	5688,31	5435,56	5283,39
	ν	13724,94	16218,88	17575,05	18392,27	18921,99
	mZ	6922,72	4428,78	3072,61	2255,39	1725,67
	mZ	6922,76	4428,89	3072,61	2255,39	1725,67
	$\sqrt{\frac{R}{mZ}}$	3,9814	4,9777	5,9762	6,9753	7,9744

Tabelle 3. Terme des Xenonbogenspektrums.

Term	$m = 1$	j = innere Quantenzahl
$^3P_2 = s_5$	30765,22	2
$^1P_1 = s_4$	29787,65	1
$^3P_0 = s_3$	21635,89	0
$^3P_1 = s_2$	20647,66	1

Term	$m = 2$	j = innere Quantenzahl
$^3D_1 = p_4$	9453,65	1
$^3D_2 = p_3$	8670,43	2
$^3P_1 = p_2$	8554,03	1
$^3P_0 = p_1$	7972,73	0

Term	$m = 2$	3	4	5	6	7	8	9	10	j = innere Quantenzahl
$^3S_1 = p_{10}$	20563,68	9905,75	5679,50	3765,88	2678,18					1
$^1D_2 = p_9$	19713,10	9480,90	5611,50	3722,64	2651,06					2
$^3D_3 = p_8$	19429,97	9363,51	5567,85	3698,23	2636,32	1974,66	1534,66			3
$^3P_2 = p_7$	18876,85	9146,39	5499,81	3663,89	2616,06	1961,96				2
$^1P_1 = p_6$	18620,51	9088,18	5461,85	3642,48	2603,17	1953,25	1521,07			1
$^1S_0 = p_5$	17713,00	8990,57	5277,43	3547,45	2546,62	1916,97				0
$^3D_1 = X$			6993,03	4470,08	3097,80	2271,16	1736,12	1369,67	1108,33	1
$^3D_2 = Y$			6983,36	4466,64	3095,53	2270,19	1735,20			2
$^3D_3 = W$			6925,48	4431,45	3074,64	2256,92	1726,29			3
$^1D_2 = Z$			6922,76	4428,8[illegible]	3072,61	2255,39	1725,67			2

In den vorstehenden Tabellen gibt Tabelle 2 die beobachteten und eingeordneten Linien. Die Intensitätsangaben sind möglichst einheitlich durchgeführt. 0 bedeutet eine eben erkennbare Linie; 1, 2 und 3 sind schwache Linien steigender Intensität; 4, 5, 6 und 7 Linien mit zunehmender Schwärzung in der Durchsicht; 8 sind starke Linien und 9 und 10 starke überexponierte Linien. Die Schwingungszahlen $\nu_{beob.}$ sind der Tabelle von Kayser entnommen. Die in der Spalte $\nu_{ber.}$ aufgeführten Schwingungszahlen sind als Differenzen der Terme berechnet, die in der Spalte unter Kombination aufgeführt sind. Unter Beobachter bedeutet „Mr“ Merrill, „Mg“ Meggers und „Otsk“ Otsuka. Zum großen Teil sind die von diesen Forschern beobachteten Wellenlängen in ihren letzten Dezimalen mit angegeben, immer dann, wenn die von mir gemessene Wellenlänge nicht genaue Übereinstimmung zeigte. Merrill und Otsuka haben mit einem großen Gitter gearbeitet. Meggers hat interferometrisch gemessen.

Die einzelnen Serien und ihre Grenzen sind in den anschließenden Tabellen zusammengestellt. Aus den Serien sind die Termfolgen $m p_i$ errechnet und die zu diesen Termen gehörenden effektiven Quantenzahlen. Alle bis jetzt gefundenen Terme sind in Tabelle 3 zusammengestellt. In derselben Tabelle sind die zu den Termen gehörenden inneren Quantenzahlen angegeben, und ferner ist es versucht worden, die Terme in der neuen Bezeichnung zu deuten. Die Zuordnung der Terme entspricht einer von Hund* angegebenen, die jedoch in einer späteren Arbeit von Hund** widerrufen und anders gedeutet wurde. Trotzdem ist der alten Hundschen Zuordnung der Vorzug gegeben, schon darum, weil bei Betrachtung der Terme (siehe Fig. 1) es auffällt, daß die Serien $m p_{10}$ und $m p_5$ ähnlichen Gang zeigen, der stark von einer Ritzfolge abweicht. Dieser Gang läßt vermuten, daß diese beiden Termfolgen nur als $^3S_1$ und $^1S_0$ zu deuten sind.

Die Resonanzlinien des Xenons sind von Hertz und von Abbink und Dorgelo*** gemessen worden. Sie finden:

$$\lambda_1 = 1469{,}61\ \text{Å}, \quad \nu_1 = 68\,045{,}3\ \text{cm}^{-1},$$
$$\lambda_2 = 1295{,}56\ \text{Å}, \quad \nu_2 = 77\,186{,}7\ \text{cm}^{-1}.$$

Da $\nu_1 = p_0 - 1s_4$ und $\nu_2 = p_0 - 1s_2$ ist, errechnet sich

$$p_0 = {}^1S_0 = 97\,833{,}6.$$

---

* F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente, S. 199. Berlin, Julius Springer, 1927.

** F. Hund, ZS. f. Phys. **52**, 601, 1929.

*** J. H. Abbink und H. B. Dorgelo, ebenda **47**, 221, 1928.

Das entspricht einer Spannung von 12,06 Volt, also 0,5 Volt höher als der von Hertz und Kloppers* gefundene Wert. Abbink und Dorgelo schätzten aus den letzten Linien des Xenonbogenspektrums im Schumanngebiet die Ionisierungsspannung des Xenons zu 12,0 Volt.

Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt, Laboratorium des Präsidenten, November 1929.

Anmerkung bei der Korrektur: Während diese Arbeit gesetzt wurde, erschien Anfang Dezember im Novemberheft des Bureau of Standards eine vollständige Abhandlung von W. F. Meggers, T. L. de Bruin und C. J. Humphreys über das Bogenspektrum des Xenons.

* G. Hertz und R. K. Kloppers, Physica **4**, 367, 1924; ZS. f. Phys. **31**, 463, 1925.

Zur Quantentheorie der Wellenfelder. II.

Von **W. Heisenberg** in Leipzig und **W. Pauli** in Zürich.

(Eingegangen am 7. September 1929.)

Für die Quantentheorie der Wellenfelder wird der Zerfall des Gesamttermsystems in nichtkombinierende Teilsysteme untersucht. Aus den Invarianzeigenschaften der Hamiltonschen Funktion werden hierbei die Integrale der Bewegungsgleichungen hergeleitet; ferner ergibt sich durch Betrachtung der Eichinvarianz eine befriedigende Formulierung der Elektrodynamik ohne Zusatzglieder. Der mathematische Zusammenhang zwischen Wellentheorie und Partikeltheorie wird diskutiert.

Einleitung. Die Quantentheorie der Wellenfelder ist in ihrer bisherigen relativistischen Fassung* noch schwerwiegenden Einwänden ausgesetzt. Insbesondere scheint die Wechselwirkung der Elektronen mit sich selbst einstweilen die Anwendung der Theorie in manchen Fällen unmöglich zu machen. Von einer endgültigen Formulierung der Theorie sind wir also noch weit entfernt. Trotzdem möchten wir glauben, daß für weitere Fortschritte in der Quantentheorie eben der Ausbau der Wellentheorie unerläßlich ist.

In der quantentheoretischen Punktmechanik sind wesentliche Fortschritte erzielt worden durch die Untersuchung der Invarianzeigenschaften** der Hamiltonschen Funktion. Aus diesen Invarianzeigenschaften läßt sich die Einteilung der Termsysteme in nichtkombinierende Termgruppen herleiten, ebenso hängen die einfachen Integrale der Bewegungsgleichungen mit solchen Invarianzeigenschaften der Hamiltonschen Funktion zusammen. In ganz ähnlicher Weise sollen in den folgenden Überlegungen die Invarianzeigenschaften der Wellengleichungen ausgenützt werden.

§ 1. Allgemeine Methode und Impulssätze. Der Grundgedanke der Methode ist allgemein dieser: Wenn die Hamiltonsche Funktion $\overline{H}$ invariant ist gegenüber gewissen Operationen, so bedeutet dies, daß ein bestimmter, in allen für uns wichtigen Fällen linearer Operator $\overline{H}$ ungeändert läßt, d. h. mit $\overline{H}$ vertauschbar ist. Faßt man den Operator auf als quantentheoretische Variable***, so folgt daraus, daß diese Variable zeitlich konstant ist, man gewinnt also ein Integral der

---

* W. Heisenberg und W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929. Diese Arbeit wird im folgenden als I zitiert.

** Vergleiche die zusammenfassende Darstellung von H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik. Leipzig, Hirzel, 1928.

*** Vgl. hierzu P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 714, 1929.

Gleichungen. Wenn die genannte Invarianz bestehen bleibt bei irgendwelchen Abänderungen oder Störungen des Systems, so sind die Änderungen des Wertes der Variablen überhaupt unmöglich, jeder Zahlwert des Operators repräsentiert also ein mit den übrigen Termen nichtkombinierendes Teilsystem von Termen.

Als einfachstes Beispiel sei die Invarianz der Hamiltonfunktion bei Translation des ganzen Wellenfeldes im Raum angeführt. Die Bezeichnungen sind in den folgenden Formeln überall der Arbeit I entnommen. Der Translation $x_i \to x_i + \delta x_i$ entspricht die Veränderung der Wellenfunktionen Q_α (vgl. I, S. 20)

$$Q_\alpha \to Q_\alpha - \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i} \delta x_i. \tag{1}$$

Die Veränderung eines Funktionals F der Q_α wird daher:

$$F \to F - \int dV \sum_\alpha \frac{\delta F}{\delta Q_\alpha} \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i} \delta x_i = \left(1 - \delta x_i \int dV \sum_\alpha \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i} \frac{\delta}{\delta Q_\alpha}\right) F. \tag{2}$$

Der Translation um δx_i entspricht also der Operator

$$1 - \delta x_i \int dV \sum_\alpha \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i} \frac{\delta}{\delta Q_\alpha}. \tag{3}$$

Da die Hamiltonsche Funktion $\overline{H}$ gegenüber Translationen invariant ist, so muß der Operator (3) mit $\overline{H}$ vertauschbar sein. Die ihm entsprechende quantentheoretische Variable ist also zeitlich konstant. Da dem Operator $\frac{\delta}{\delta Q_\alpha}$ die Variable $\frac{2\pi i}{h} P_\alpha$ entspricht [I, Gleichung (20)], so ergeben sich aus (3) die Impulssätze [I, Gleichung (24)]:

$$\int dV \sum_\alpha \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i} P_\alpha = \text{const.} \tag{4}$$

§ 2. Erhaltung der Ladung. Die spezielle Hamiltonsche Funktion für Elektronen (ψ_ϱ) und Strahlung (Φ_ν) ist invariant gegenüber der Transformation

$$\psi_\varrho \to \psi_\varrho e^{i\alpha}; \quad \psi_\varrho^* \to \psi_\varrho^* e^{-i\alpha}, \tag{5}$$

worin α eine Konstante bedeutet, oder der entsprechenden infinitesimalen Transformation:

$$\psi_\varrho \to \psi_\varrho + i\delta\alpha\,\psi_\varrho; \quad \psi_\varrho^* \to \psi_\varrho^* - i\delta\alpha\,\psi_\varrho^*. \tag{6}$$

Da die ψ_ϱ^* die zu den ψ_ϱ kanonisch konjugierten Impulse bedeuten, so genügt es, die ψ_ϱ allein zu betrachten; ein Funktional der ψ_ϱ geht über in

$$F \to F + i\delta\alpha \int dV \frac{\delta F}{\delta \psi_\varrho} \psi_\varrho, \tag{7}$$

der zur Transformation (6) gehörige Operator heißt also

$$1 + i\delta\alpha \int dV \psi_\varrho \frac{\delta}{\delta \psi_\varrho}. \tag{8}$$

Es folgt daher

$$\int dV \psi_\varrho \psi_\varrho^* = \text{const.} \tag{9}$$

Auf der linken Seite von (9) kann man die Faktoren umstellen, ohne die zeitliche Konstanz des Integrals zu stören. Man erhält so den Satz von der Erhaltung der Ladung. Wenn die Hamiltonsche Funktion Materiewellen für Elektronen und Protonen enthält ($\psi_\varrho^{(e)}$ und $\psi_\varrho^{(p)}$), so hat der Satz von der Erhaltung der Ladung die Form

$$\int dV \cdot (-\psi_\varrho^{*(e)} \psi_\varrho^{(e)} + \psi_\varrho^{*(p)} \psi_\varrho^{(p)}) = \text{const.} \tag{10}$$

Damit diese Gleichung zu Recht besteht, muß die Hamiltonfunktion gegenüber der folgenden Transformation invariant sein:

$$\left.\begin{aligned} \psi^{(e)} &\to \psi_\varrho^{(e)} e^{i\alpha}, \quad \psi_\varrho^{*(e)} \to \psi_\varrho^{*(e)} e^{-i\alpha}, \\ \psi_\varrho^{(p)} &\to \psi_\varrho^{(p)} e^{-i\alpha}, \quad \psi^{*(p)} \to \psi_\varrho^{*(p)} e^{i\alpha}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die bisher übliche Form der Hamiltonfunktion enthält zwei unabhängige Summanden, die jeweils nur von $\psi_\varrho^{(e)}$ oder $\psi_\varrho^{(p)}$ allein abhängen. Diese Funktion ist invariant gegenüber (11), ja, es gilt die Erhaltung der Ladung sogar für Protonen und Elektronen getrennt. Man sieht jedoch aus (11), daß man in die Hamiltonfunktion eventuell Glieder der Form

$$\psi_\varrho^{(e)} \psi_\sigma^{(p)} F_{ik} \mathfrak{s}_{\varrho\sigma}^{ik} + \psi_\varrho^{*(e)} \psi_\sigma^{*(p)} F_{ik} \mathfrak{s}_{\varrho\sigma}^{*ik} \tag{12}$$

einführen könnte, ohne (10) zu verändern ($\mathfrak{s}^{ik}$ bedeutet die Komponenten des Diracschen Spintensors). Solche Zusatzglieder ermöglichen „Zerstrahlungsprozesse", bei denen ein Elektron und ein Proton sich zu einem Lichtquant vereinigen. Die Zerstrahlungsprozesse lassen sich also in das mathematische Schema der Quantentheorie der Wellen ohne Schwierigkeit einführen, während sie bekanntlich in der Partikeltheorie keinen Platz haben.

§ 3. Die Transformation $\Phi_\nu \to \Phi_\nu + \frac{\partial \chi}{\partial x_\nu}$; $\psi_\varrho \to e^{-\frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}\chi} \cdot \psi_\varrho$.

Für die folgenden Rechnungen sei der Einfachheit halber nur eine Sorte Materie angenommen (ψ_ϱ). Dann besteht, solange man die Zusatzglieder mit ε und δ (I, S. 31) wegläßt, Invarianz der Hamiltonfunktion für die folgende Transformation†:

$$\Phi_\nu \to \Phi_\nu + \frac{\partial \chi}{\partial x_\nu}, \quad \psi_\varrho \to e^{-\frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}\chi} \psi_\varrho; \quad \psi_\varrho^* \to \psi_\varrho^* e^{\frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}\chi}, \tag{13}$$

† Weyl gebraucht l. c. hierfür die Bezeichnung „Eichinvarianz".

wobei χ eine willkürliche Funktion von Raum und Zeit darstellt (es soll hierbei χ mit allen Variablen ψ_ϱ, Φ_α, und außerdem die Werte von χ und $\frac{\partial \chi}{\partial t}$ an verschiedenen Raumstellen untereinander vertauschbar sein). Diese Invarianz wird bekanntlich durch die Zusatzglieder mit ε und δ gestört. Dies ist ein Schönheitsfehler der Theorie, der unvermeidbar scheint, wenn man die Maxwellschen Gleichungen in der üblichen Weise in die Quantentheorie übernimmt. Untersucht man jedoch die zu (13) gehörigen Integrale, so ergibt sich eine Möglichkeit, die Zusatzglieder ganz zu vermeiden*.

---

* In einer inzwischen erschienenen Arbeit von E. Fermi [Rendiconti d. R. Acc. dei Lincei (6) **9**, 1. Hälfte, S. 881, 1929] wird eine andere interessante Methode der Quantelung angegeben, bei welcher die Eichinvarianz statt durch Zusatzglieder durch Nebenbedingungen zerstört wird. Von dem in dieser Arbeit eingenommenen Standpunkt aus läßt sich die Fermische Methode folgendermaßen kennzeichnen: Als Strahlungsteil der Lagrangefunktion führt man ein

$$\overline{L}^{(\varrho)} = \int \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \left(\frac{\partial \Phi_\mu}{\partial x_\nu} \right)^2 dV,$$

so daß die durch Variation der Φ_μ entspringenden Feldgleichungen lauten:

$$-\sum_\nu \frac{\partial^2 \Phi_\mu}{\partial x_\nu^2} = s_\mu.$$

Für die Größe

$$K = \sum_\mu \frac{\partial \Phi_\mu}{\partial x_\mu}$$

folgt aus diesen Gleichungen vermöge $\sum_\mu \frac{\partial s_\mu}{\partial x_\mu} = 0$ die Beziehung

$$\sum_\nu \frac{\partial^2 K}{\partial x_\nu^2} = 0.$$

Um Übereinstimmung der Ergebnisse dieser Feldgleichungen mit denen der Maxwellschen Gleichungen zu erreichen, fügt Fermi deshalb in bekannter Weise auf einem Schnitt $t = \text{const}$ die beiden Nebenbedingungen

$$K = 0 \quad \text{und} \quad \dot{K} = 0$$

hinzu, die sich somit im Laufe der Zeit vermöge der Feldgleichungen von selbst fortpflanzen. Diese Nebenbedingungen gelten in der Quantenelektrodynamik nicht als q-Zahlrelationen, sondern in demselben Sinne wie bei uns die später abzuleitende Gleichung (25). Indem Fermi sodann für das elektromagnetische Feld die Fourierzerlegung, für das Materiefeld den Konfigurationsraum benutzt (vgl. § 7 dieser Arbeit), gelangt er zu seinen quantenelektrodynamischen Gleichungen. Die Frage der relativistischen Invarianz der kanonischen V.-R. oder der diesen entsprechenden Operatormethoden wird von Fermi nicht besonders untersucht, sie folgt jedoch ohne weiteres aus der Arbeit I oder aus § 4 der vorliegenden Arbeit.

Wir gehen für die folgenden Rechnungen aus von der Lagrangefunktion ohne ε- und δ-Glieder; ihr Strahlungsanteil heißt dann (bei Verwendung Heavisidescher Einheiten) einfach

$$\frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{H}^2) = -\frac{1}{4}\left(\frac{\partial \Phi_u}{\partial x_v} - \frac{\partial \Phi_v}{\partial x_u}\right)^2.$$

In dieser Lagrangefunktion betrachten wir aber nur die Φ_i ($i = 1, 2, 3$) als Variable, während wir Φ_4 als eine willkürlich vorgegebene, mit allen anderen Variablen vertauschbare Funktion ansehen. Insbesondere kann z. B. Φ_4 einfach gleich Null gesetzt werden. Dies entspricht der Sachlage in der klassischen Theorie, in der ja eine der vier Komponenten wegen (13) völlig willkürlich ist. Wenn Φ_4 festgelegt ist, so besteht die Invarianz (13) nur noch für zeitunabhängige Funktionen χ. Es sei also χ eine willkürliche Funktion der drei Raumkoordinaten, die im Unendlichen hinreichend verschwindet, und es sollen die zu (13) gehörigen Integrale gefunden werden.

Es ist zu beachten, daß jetzt durch Variation der Φ_i in der Lagrangefunktion nur die drei Raumkomponenten der Maxwellgleichungen folgen, während die Gleichung

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = \varrho \tag{14}$$

nicht erfüllt zu sein braucht.

An Stelle von (13) betrachten wir die infinitesimale Transformation

$$\Phi_i \longrightarrow \Phi_i + \delta \frac{\partial \chi}{\partial x_i}; \quad \psi_\varrho \longrightarrow \psi_\varrho - \frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}\delta\chi \cdot \psi_\varrho. \tag{15}$$

Ein Funktional F von Φ_i und ψ_ϱ geht über in

$$\begin{aligned} F &\longrightarrow F + \delta \int dV \left(\frac{\delta F}{\delta \Phi_i}\frac{\partial \chi}{\partial x_i} - \frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}\frac{\delta F}{\delta \psi_\varrho}\psi_\varrho \chi\right) \\ &= F - \delta \int dV \left(\frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\delta F}{\delta \Phi_i} + \frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}\frac{\delta F}{\delta \psi_\varrho}\psi_\varrho\right)\chi \end{aligned} \tag{16}$$

Der Operator

$$\int dV \chi \left(\frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\delta}{\delta \Phi_i} + \frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}\psi_\varrho \frac{\delta}{\delta \psi_\varrho}\right) \tag{17}$$

entspricht daher der Transformation (15) und ist mit der Hamiltonfunktion vertauschbar.

Also ist

$$\int dV \chi \left(-\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}_i}{\partial x_i} - \frac{e}{c}\sum_\varrho \psi_\varrho^* \psi_\varrho\right) \tag{18}$$

eine Konstante. Da dies für alle beliebigen Raumfunktionen χ gilt, so folgt

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} + e\sum_\varrho \psi_\varrho^* \psi_\varrho = \text{const} = C. \tag{19}$$

An Stelle von (14) folgt also bei der hier durchgeführten Formulierung nur (19), wobei C eine beliebige Raumfunktion darstellt. Es ist aber jetzt darauf zu achten, daß jedes Wertsystem von C ein eigenes, mit den übrigen Termen nicht kombinierendes Termsystem darstellt, und daß Änderungen von C überhaupt unmöglich sind. Denn irgendwelche Wechselwirkungsglieder oder Störungen in der Hamiltonfunktion werden die Invarianz gegenüber (15) nicht stören. Zusatzglieder vom Typus der ε- und δ-Glieder in I sind dabei allerdings nicht zugelassen; es scheint aber die Annahme gerechtfertigt, daß nur Größen, die gegenüber (13) invariant sind, physikalische Bedeutung haben. Wir nennen solche Größen nach Weyl eichinvariant.

Die Vertauschungsregeln der Größe C werden am einfachsten mit Hilfe der Größe

$$\overline{C} = \int \chi \,(\operatorname{div} \mathfrak{E} + e \sum_{\varrho} \psi_\varrho^* \psi_\varrho)\, dV = \int \chi \,.\, C\, dV \tag{20}$$

formuliert, worin χ wieder eine willkürliche Raumfunktion bedeutet. Man findet gemäß I, (47) und (57)

$$[\overline{C},\, \psi_\varrho] = -e\,\chi\,\psi_\varrho,\; [\overline{C},\, \psi_\varrho^*] = e\,\chi\,\psi_\varrho^*,\; [\overline{C},\, \Phi_k] = \frac{hc}{2\pi i}\frac{\partial \chi}{\partial x_k}. \tag{21}$$

Das heißt aber, die Transformation (15) wird bei infinitesimaler Variation von χ gerade gemäß

$$f \longrightarrow f + \frac{2\pi i}{hc}\,[\delta\,\overline{C},\, f] \tag{22}$$

vermittelt, wenn für f irgendeine der Größen ψ_ϱ, ψ_ϱ^*, Φ_i eingesetzt wird. Daher gilt (22) auch für die Änderung einer beliebigen Größe f gegenüber (15). Es sei auch erwähnt, daß sich diese Beziehung für die endliche Transformation (13) zu

$$f \longrightarrow e^{\frac{2\pi i}{h}\overline{C}} \,.\, f \,.\, e^{-\frac{2\pi i}{h}\overline{C}} \tag{22'}$$

verallgemeinert. Speziell für eichinvariante Größen — hierfür kommen hauptsächlich

$$F_{\mu\nu},\quad \psi_\varrho^*\psi_\sigma,\quad \psi_\varrho^*\left(\frac{hc}{2\pi i}\frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x} + e\,\psi_\sigma \Phi_\mu\right),\ \left(\frac{hc}{2\pi i}\frac{\partial \psi_\varrho^*}{\partial x_\mu} - e\,\Phi_\mu\,\psi_\varrho^*\right)\psi_\sigma \tag{23}$$

in Betracht — folgt

$$[\overline{C}, F] = 0,$$

also auch

$$[C, F] = 0, \tag{24}$$

d. h. sie sind mit C vertauschbar. Stellt man die Variablen des Systems als Matrizen dar, so enthalten die eichinvarianten Größen keine Elemente,

die Übergängen von C entsprechen, wohl aber enthalten die anderen nichteichinvarianten Größen solche Matrizenelemente. Da direkt meßbare physikalische Größen stets eichinvariant sind, so kann man der Konstante C einen numerischen Wert geben. Wählt man insbesondere

$$C = 0, \tag{25}$$

so gilt auch die vierte Komponente der Maxwellschen Gleichungen; zwar nicht allgemein als q-Zahlrelation, wohl aber für alle eichinvarianten Beziehungen. $C = 0$ bedeutet, daß der Operator (17), angewandt auf das Schrödingerfunktional $F(\psi_\varrho, \Phi_i)$ irgendwelcher stationärer Zustände des Systems, Null ergibt, d. h. durch $C = 0$ werden diejenigen Lösungen ausgewählt, bei denen die Schrödingerfunktionale ebenfalls invariant gegenüber (15) sind.

Man kann eine Anzahl von unabhängigen eichinvarianten V.-R. angeben, aus denen alle anderen eichinvarianten V.-R. herleitbar sind. Es sind dies im wesentlichen die der Größen (23) untereinander, und sie müssen identisch sein mit denen, die aus der Arbeit I hergeleitet werden können. Auch pflanzen sie sich gemäß I, Gleichung (21), mit der Zeit von selbst fort. Es ist jedoch durchaus zweckmäßig, V.-R zwischen Φ_i und $\mathfrak{E}_i$, also nichteichinvarianten Größen zu benutzen. Dem entspricht beim Mehrkörperproblem der Punktmechanik, daß die Gleichungen $p_k q - q_l p_k = \frac{h}{2\pi i}\delta_{kl}$ zur Herleitung von $p_k = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}$ benutzt werden, obwohl schließlich im ausgewählten antisymmetrischen System solche V.-R. gar nicht definiert werden können.

Die relativistische Invarianz des eben beschriebenen Schemas scheint zunächst zweifelhaft, da Φ_4 vor den Φ_k ausgezeichnet wurde. Bevor diese Frage untersucht wird (§ 5), soll zunächst im folgenden Paragraph für den Fall einer relativistisch invarianten Lagrangefunktion und kanonischer V.-R. (z. B. die mit den ε-Gliedern behaftete, in I benutzte Lagrangefunktion) die Lorentzgruppe nach einer Methode behandelt werden, die analog ist zu der hier bisher bei den anderen Gruppen verwendeten.

§ 4. Lorentztransformation*. Der Invarianz der Hamiltonfunktion gegenüber räumlichen Drehungen werden die Drehimpulssätze

* Wesentliche Teile dieses Paragraphen, insbesondere der Ausdruck (30) für A und der Beweis für die zeitliche Konstanz des zugehörigen Volumenintegrals (29) rühren von Herrn J. v. Neumann her, dem wir für die Überlassung seiner Ergebnisse zum größten Dank verpflichtet sind.

entsprechen; für die eigentlichen Lorentztransformationen muß die bisher benutzte Methode etwas modifiziert werden, da die Hamiltonfunktion ihnen gegenüber nicht invariant ist, sondern diese und die Komponenten des Impulses sich zusammen wie die Komponenten eines Vierervektors verhalten. Wir werden jedoch sehen, daß den eigentlichen Lorentztransformationen drei weitere Integrale entsprechen. Es genügt wieder, infinitesimale Transformationen zu betrachten [I, Gleichung (33')]:

$$x_\mu \longrightarrow x_\mu + \varepsilon\, s_{\mu\nu} x_\nu \quad (s_{\mu\nu} = -s_{\nu\mu}). \tag{26}$$

(Über gleiche Indizies wird hier und im folgenden stets summiert.) Die Wellenfunktionen ändern sich dann aus zwei Gründen: die Q_α sind im allgemeinen keine Skalare, sie transformieren sich also in einem bestimmten Weltpunkt in vorgegebener Weise; ferner ändern sich die Weltpunkte, auf welche sich Q_α bezieht. Mit den Bezeichnungen von I erhält man daher [I, Gleichung (34'), (35'), (9)]

$$Q_\alpha \longrightarrow Q_\alpha + \varepsilon\, t_{\alpha\beta} Q_\beta - \varepsilon \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_u} s_{\mu\nu} x_\nu, \tag{27a}$$

$$P_{\alpha 4} \longrightarrow P_{\alpha 4} - \varepsilon\, t_{\beta\alpha} P_{\beta 4} - \varepsilon \frac{\partial H}{\partial \dfrac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k}} s_{4k} x_k - \varepsilon \frac{\partial P_{\alpha 4}}{\partial x_u} s_{u\nu} x_\nu. \tag{27b}$$

Wir suchen nun einen Operator $\overline{A}$, so daß

$$Q_\alpha \longrightarrow Q_\alpha + \varepsilon \frac{2\pi}{hc} [\overline{A}, Q_\alpha]. \tag{28a}$$

Ein solcher ist gegeben durch [vgl. die Beziehung I, (7) zwischen Hamilton- und Lagrangefunktion]

$$\overline{A} = \int A\, dV, \tag{29}$$

$$\begin{aligned} A &= \left(t_{\alpha\beta} Q_\beta - \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k} s_{k\nu} x_\nu\right) P_{\alpha 4} - H s_{4k} x_k \\ &= \left(t_{\alpha\beta} Q_\beta - \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_u} s_{u\nu} x_\nu\right) P_{\alpha 4} + L s_{4k} x_k. \end{aligned} \tag{30}$$

In der Tat folgt mit Rücksicht auf

$$\frac{2\pi}{hc} [\overline{H}, F] = \frac{\partial F}{\partial x_4}, \quad \frac{2\pi}{hc} [P_{\alpha 4}, Q'_\beta] = \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$$

durch Einsetzen von (29), (30) in (28a) unmittelbar ein mit der rechten Seite von (27a) übereinstimmender Ausdruck.

Es gilt aber auch mit demselben $\overline{A}$ die Gleichung

$$P_{\alpha 4} \longrightarrow P_{\alpha 4} + \varepsilon \frac{2\pi}{hc} [\overline{A}, P_{\alpha 4}]. \tag{28b}$$

Gemäß I, Gleichung (20) folgt zunächst

$$\frac{2\pi}{hc}[\bar{A}, P_{\alpha 4}] = -\left(\frac{\partial A}{\partial Q_\alpha} - \frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial A}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}}\right)$$

$$= -t_{\beta\alpha}P_{\beta 4} - \frac{\partial}{\partial x_i}(s_{iv}x_v P_{\alpha 4}) + \frac{\partial H}{\partial Q_\alpha}s_{4k}x_k - \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\partial H}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}}s_{4k}x_k\right)$$

und mit Benutzung des Ausdruckes für $\frac{\partial P_{\alpha 4}}{\partial x_4}$ aus den Feldgleichungen

$$\frac{2\pi}{hc}[\bar{A}, P_{\alpha 4}] = -t_{\beta\alpha}P_{\beta 4} - \frac{\partial P_{\alpha 4}}{\partial x_i}s_{iv}x_v - \frac{\partial P_{\alpha 4}}{\partial x_4}s_{4k}x_k - \frac{\partial H}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k}}s_{4k}$$

in Übereinstimmung mit (27b).

Aus (28a, b) folgt durch Verallgemeinerung, daß bei einer infinitesimalen Lorentztransformation eine beliebige, die Koordinaten nicht explizite enthaltende Größe F übergeht in

$$F \to F + \varepsilon\frac{2\pi}{hc}[\bar{A}, F]. \tag{31}$$

Für endliche Lorentztransformationen folgt daraus die Existenz eines Operators S, so daß bei diesen gilt

$$F \to SFS^{-1}. \tag{31'}$$

Bei Potenzentwicklung von S nach ε muß das in ε lineare Glied durch

$$S = 1 + \varepsilon\frac{2\pi}{hc}\bar{A} + \cdots \tag{32}$$

gegeben sein. Es ist uns jedoch nicht gelungen, bei nicht infinitesimalen Transformationen einen expliziten Ausdruck für S zu finden. Die Schrödingerfunktionen oder Funktionale φ werden sich bei Lorentztransformationen in entsprechender Weise gemäß

$$\varphi \to S\varphi$$

transformieren, worin S als Operator aufzufassen ist, der auf die in φ enthaltenen Variablen wirkt.

Wir müssen nun noch die Frage beantworten, ob $\bar{A}$ von der Zeitkoordinate x_4 abhängig ist. Wir werden zeigen, daß dies nicht der Fall ist, unter der Voraussetzung, daß

$$J_\mu = \int\left(\frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_\mu}P_{\alpha 4} - \delta_{\mu 4}L\right)dV$$

die Komponenten eines Vierervektors bilden (Energie-Impulsvektor, $J_k = -ic\mathfrak{G}_k$, $J_4 = \bar{H}$). Dies bedeutet, daß für die infinitesimale Transformation (26) gelten soll

$$J_\mu \longrightarrow J_\mu + \varepsilon s_{\mu\nu} J_\nu,$$

insbesondere also

$$\bar{H} \longrightarrow \bar{H} + \varepsilon s_{4k} J_k.$$

Der Vergleich mit (31) ergibt dann

$$\frac{2\pi}{hc}[\bar{A}, \bar{H}] = s_{4k} J_k. \tag{33}$$

Nunmehr ist es leicht, $\frac{d\bar{A}}{dx_4}$ zu berechnen. Für eine Größe F, die x_4 nicht explizite enthält, würde einfach gelten

$$\frac{\partial F}{\partial x_4} = -\frac{2\pi}{hc}[F, \bar{H}];$$

für $F = \bar{A}$ muß aber noch der Term hinzu addiert werden, der durch Differentiation von $\bar{A}$ nach dem explizite in ihm enthaltenen Buchstaben x_4 entsteht. Hierzu gibt das zweite Glied in (30) für $\nu = 4$ einen Beitrag, und man erhält

$$\begin{aligned}\frac{d\bar{A}}{dx_4} &= -\frac{2\pi}{hc}[\bar{A}, \bar{H}] - \int \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k} P_{\alpha 4} s_{k4}\, dV \\ &= -\frac{2\pi}{hc}[\bar{A}, \bar{H}] + J_k s_{4k}\end{aligned} \tag{34}$$

Dies verschwindet gerade gemäß (33), und wir haben also

$$\bar{A} = \text{const.} \tag{35}$$

Diese Gleichung enthält entsprechend den sechs Komponenten $s_{\mu\nu} = -s_{\nu\mu}$ (die $t_{\alpha\beta}$ sind durch die $s_{\mu\nu}$ eindeutig bestimmt) sechs unabhängige Integrale, von denen die drei zu den s_{ik} gehörigen als Drehimpulssätze gedeutet werden können, während den drei weiteren zu den s_{4k} gehörigen keine so anschauliche Bedeutung zukommt. Bezüglich der Reihenfolge der Faktoren in (4) und (30) muß wieder (vgl. I) hervorgehoben werden, daß sie zwar wesentlich ist, daß jedoch die zeitliche Konstanz der Integrale unabhängig von ihr gewährleistet ist.

Aus (31) oder (31′) folgt unmittelbar die Invarianz der kanonischen V.-R. gegenüber Lorentztransformationen. Der hier durchgeführte Invarianzbeweis ist wohl etwas einfacher als der in I angegebene. Es muß jedoch betont werden, daß der Vektorcharakter von J_ν eine neue Annahme darstellt, die aus der Lorentzinvarianz der Lagrangefunktion

allein nicht gefolgert werden kann. Dagegen trifft diese Annahme immer dann zu, wenn eine Differentialform des Energie-Impulssatzes in Gestalt des Verschwindens einer Tensordivergenz

$$\frac{\partial T_{\mu\nu}}{\partial x} = 0$$

besteht. Wie aus I hervorgeht, ist dies in allen physikalisch wichtigen Fällen stets zutreffend.

§ 5. Lorentztransformationen und Eichinvarianz. Wir haben in § 3 ein Verfahren besprochen, in welchem in einem speziellen Koordinatensystem $\boldsymbol{\Phi}_4 = 0$ gesetzt und dann die kanonischen V.-R. darauf angewendet werden. Dabei ist die Gleichung

$$C = \operatorname{div} \mathfrak{E} + e \sum_{\varrho} \psi^*_{\varrho} \psi_{\varrho} = 0 \tag{25}$$

nur für eichinvariante Größen als q-Zahlrelation richtig, während die anderen Größen, z. B. ψ und die $\boldsymbol{\Phi}_\mu$, nicht mit ihr vertauscht werden können. Da jedoch C mit der Energie vertauschbar ist, kann sie trotzdem als Nebenbedingung für die Schrödingerfunktionale verwendet werden.

Ein solches Verfahren ist an sich nicht relativistisch invariant; in einem anderen Bezugssystem werden die kanonischen V.-R. zwischen nicht eichinvarianten Größen nicht mehr zutreffen. Man kann aber zeigen, daß alle Aussagen über eichinvariante Größen, die auf diese Weise gewonnen werden, der relativistischen Invarianzforderung genügen, wenn die Gleichung (25) hinzugenommen wird. Zu diesem Zwecke stellen wir zunächst die Eichinvarianz der Hamiltonfunktion und vor allem der im vorigen Paragraphen als für die Lorentztransformation maßgebend gefundenen Größe $\overline{A}$ fest. Gemäß I, Gleichung (45), (51), (51′), (58′) (die mit ε behafteten Glieder streichen wir und setzen für die Strahlung $P_{44} \equiv 0$) haben wir für den Materie- und den Strahlungsanteil der Lagrange- und der Hamiltonfunktion

$$L^{(m)} = -\left[\psi^*_\sigma \left(\frac{hc}{2\pi}\frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_4} + e\,i\,\psi_\sigma \boldsymbol{\Phi}_4\right) + \boldsymbol{\alpha}^k_{\varrho\sigma}\,\psi^*_\varrho \left(\frac{hc}{2\pi i}\frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_k} + e\,\psi_\sigma \boldsymbol{\Phi}_k\right) + m c^2\, \boldsymbol{\alpha}^4_{\varrho\sigma}\,\psi^*_\varrho\,\psi_\sigma\right] \tag{36a}$$

$$H^{(m)} = -\frac{hc}{2\pi}\,\psi^*_\sigma \frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_4} - L^{(m)} = \boldsymbol{\alpha}^k_{\varrho\sigma}\,\psi^*_\varrho \left(\frac{hc}{2\pi i}\frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_k} + e\,\psi_\sigma \boldsymbol{\Phi}_k\right) + m c^2 \boldsymbol{\alpha}^4_{\varrho\sigma}\,\psi^*_\varrho\,\psi_\sigma + e\,i\,\psi^*_\sigma\,\psi_\sigma \boldsymbol{\Phi}_4, \tag{37a}$$

$$L^{(s)} = -\tfrac{1}{4} F_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{H}^2), \tag{36b}$$

$$H^{(s)} = -F_{4k}\frac{\partial \boldsymbol{\Phi}_k}{\partial x_4} - L^{(s)} = -F_{4k}\frac{\partial \boldsymbol{\Phi}_4}{\partial x_k} - \frac{1}{2} F_{4k} F_{4k} + \frac{1}{4} F_{ik} F_{ik}. \tag{37b}$$

Wie man sieht, sind $H^{(m)}$ und $H^{(s)}$ im Gegensatz zu $L^{(m)}$ und $L^{(s)}$ einzeln nicht eichinvariant. Dagegen läßt sich die Gesamtenergie durch partielle Integration umformen in

$$\overline{H} = \int (H^{(m)} + H^{(s)})\, dV = \int \Big[\alpha^k_{\varrho\sigma} \psi^*_\varrho \Big(\frac{hc}{2\pi i} \frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_k} + e \psi_\sigma \Phi_k \Big) + m c^2 \alpha^4_{\varrho\sigma} \psi^*_\varrho \psi_\sigma - \frac{1}{2} F_{4k} F_{4k} + \frac{1}{4} F_{ik} F_{ik} + i \Phi_4 C \Big] dV. \quad (38)$$

Für den Gesamtimpuls gilt eine ähnliche Umformung. Im Falle $C = 0$ ist also $\overline{H}$ eichinvariant, und auch nur dann ist es die Zeitkomponente eines Viervektors.

Ähnlich gestaltet sich die Berechnung der durch (29) und (30) definierten Größe $\overline{A}$. Wir verstehen jetzt unter $t_{\varrho\sigma}$ speziell die auf die Materiewellen bezüglichen Größen, während für die Φ_μ wegen ihres Vektorcharakters die zugehörigen $t_{\mu\nu}$ mit den $s_{\mu\nu}$ identisch werden. Infolgedessen wird

$$\left.\begin{aligned} \overline{A} = \int dV \Big[& - \frac{hc}{2\pi} \psi^*_\varrho \Big(t_{\varrho\sigma} \psi_\sigma - \frac{\partial \psi_\varrho}{\partial x_\mu} s_{\mu\nu} x_\nu \Big) + L^{(m)} s_{4k} x_k \\ & - F_{4k} \Big(s_{k\mu} \Phi_\mu - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_\mu} s_{\mu\nu} x_\nu \Big) + L_{(s)} s_{4k} x_k \Big]. \end{aligned}\right\} \quad (39)$$

Es ist aber

$$\begin{aligned} & \int dV F_{4k} \Big(\frac{\partial \Phi_k}{\partial x_\mu} s_{\mu\nu} x_\nu - s_{k\mu} \Phi_\mu \Big) \\ & = \int dV F_{4k} \Big(F_{\mu k} s_{\mu\nu} x_\nu + \frac{\partial \Phi_\mu}{\partial x_k} s_{\mu\nu} x_\nu + s_{\mu k} \Phi_\mu \Big) \\ & = \int dV F_{4k} \Big[F_{\mu k} s_{\mu\nu} x_\nu + \frac{\partial}{\partial x_k} (\Phi_\mu s_{\mu\nu} x_\nu) \Big] \\ & = \int dV \Big(F_{4k} F_{\mu k} s_{\mu\nu} x_\nu - \frac{\partial F_{4k}}{\partial x_k} \Phi_\mu s_{\mu\nu} x_\nu \Big), \end{aligned}$$

letzteres durch partielle Integration. Insgesamt erhält man

$$\overline{A} = \int dV \Big[- \frac{hc}{2\pi} t_{\varrho\sigma} \psi^*_\varrho \psi_\sigma + \psi^*_\varrho \Big(\frac{hc}{2\pi} \frac{\partial \psi_\varrho}{\partial x_\mu} + i e \psi_\varrho \Phi_\mu \Big) s_{\mu\nu} x_\nu + L^{(m)} s_{4k} x_k + F_{4k} F_{\mu k} s_{\mu\nu} x_\nu + L^{(s)} s_{4k} x_k - i C s_{\mu\nu} \Phi_\mu x_\nu \Big]. \quad (40)$$

Es ist also $\overline{A}$ für $C = 0$ eichinvariant.

Gemäß der Formel (31) erhält man aus (39) die Werte aller Größen im neuen Bezugssystem, ausgenommen den Wert von Φ_4, wenn im ursprünglichen System $\Phi_4 = 0$ und kanonische V.-R. angenommen werden. Für nicht eichinvariante Größen muß aber ihre Nichtvertauschbarkeit mit C und die daraus entspringenden Beiträge des letzten Gliedes in (40) berücksichtigt werden. Sie ergeben sich leicht durch Vergleich mit (21). Man kann aus diesem Sachverhalt zweierlei Schlüsse ziehen. Erstens folgen die V.-R. für die eichinvarianten Größen im neuen Bezugssystem aus ihrer Gültigkeit im ursprünglichen Bezugssystem unabhängig davon, was für V.-R. für die übrigen Größen gelten. Denn für den Nachweis der Gültigkeit von (31) bei eichinvarianten Größen sind nur erstere V.-R. erforderlich. Zweitens zeigt sich, daß man durch Umeichen mittels einer passenden Funktion χ auch im neuen Bezugssystem zu $\Phi_4 = 0$ und den kanonischen V.-R. zurückkehren kann. Allerdings wird dieses χ im allgemeinen eine q-Zahl sein.

Es ist jedoch nicht nötig, auf diese Umeichung näher einzugehen, um die Lorentzinvarianz des ganzen Verfahrens zu zeigen. Hierfür genügt es vielmehr festzustellen, daß auch im neuen Bezugssystem die kanonischen V.-R. zwischen den Größen ψ_ϱ, ψ_σ^*, Φ_k, F_{i4} bestehen bleiben, und daß dort Φ_4 mit allen Φ_k und ψ_ϱ, ψ_σ^* vertauschbar ist, wie man leicht nachrechnet. Im neuen Bezugssystem sind ferner die Raumkomponenten der Maxwellschen Gleichungen nicht mehr als q-Zahlrelationen erfüllt; trotzdem kann man die Eigenwerte Null für ihre rechten Seiten zur Auszeichnung eines mit den übrigen Termen nichtkombinierenden Teilsystems annehmen, wie es der Wahl $C = 0$ im ursprünglichen Bezugssystem entspricht. Wenn man dann noch beachtet, daß für $C = 0$ Φ_4 in der Hamiltonfunktion überhaupt nicht vorkommt, und daß in anderen Gleichungen der Ausdruck $\frac{hc}{2\pi}\frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_4} + ei\psi_\sigma \Phi_4$ vermittels der Materiewellengleichung durch die ψ_ϱ, Φ_k und ihre räumlichen Ableitungen ausgedrückt werden kann, so erkennt man die Identität des Rechenschemas im neuen Bezugssystem mit dem im Ausgangssystem.

§ 6. Durchführung des Schemas ohne Zusatzglieder. Wir kehren zur reellen Zeit $x_4 = ict$ und zu den gewöhnlichen Einheiten der Feldstärken und des Stromvektors zurück, führen die den kanonischen V.-R. $[\Pi_i, \Phi_r'] = \frac{h}{2\pi i}\delta_{ik}\cdot\delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$ genügenden Größen

$$\Pi_k = -\frac{1}{4\pi c}\mathfrak{E}_k \tag{41}$$

ein [vgl. I, (60'), (61')] und setzen in dem zur Behandlung ausgewählten Koordinatensystem $\Phi_4 = \Phi_0 = 0$. Die Hamiltonfunktion (37a, b) lautet jetzt

$$\overline{H} = \int dV \Big[\frac{h c}{2\pi i} \alpha^k_{\varrho\sigma} \psi^*_\varrho \frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_k} + m c^2 \alpha^4_{\varrho\sigma} \psi^*_\varrho \psi_\sigma + \frac{1}{16\pi} \Big(\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i} \Big)^2 + 2\pi c^2 \Pi_k^2 + e \Phi_k \alpha^k_{\varrho\sigma} \psi^*_\varrho \psi_\sigma \Big]. \quad (42)$$

Das letzte Glied vermittelt die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie und wird als Störungsglied betrachtet. Für die Durchführung der Methode wird es wie in I zweckmäßig sein, die Φ_i nach einem Orthogonalsystem zu entwickeln, das durch Lösung des ungestörten Problems gefunden wird. Im Gegensatz zur früheren Methode sind im ungestörten Problem nur die drei Raumkomponenten der Maxwellgleichungen zu erfüllen. Wieder setzen wir [vgl. I, Gleichung (84)]

$$\left.\begin{aligned} \Phi_1 &= \sqrt{\frac{8}{L^3}}\, q^r_1 \cos \frac{\pi}{L} \varkappa_r x \,.\, \sin \frac{\pi}{L} \lambda_r y \,.\, \sin \frac{\pi}{L} \mu_r z \\ &\quad \text{(und zykl. Vertauschung)}, \\ \Pi_1 &= \sqrt{\frac{8}{L^3}}\, p^r_1 \cos \frac{\pi}{L} \varkappa_r x \sin \frac{\pi}{L} \lambda_r y \,.\, \sin \frac{\pi}{L} \mu_r z. \end{aligned}\right\} \quad (43)$$

Es wird dann der Strahlungsanteil der Hamiltonfunktion für jede Eigenschwingung:

$$\overline{H^{(s)}_r} = 2\pi c^2 [(p^r_1)^2 + (p^r_2)^2 + (p^r_3)^2] + \frac{\pi}{8 L^3} \cdot [(q^r_1 \lambda_r - q^r_2 \varkappa_r)^2 + (q^r_1 \mu_r - q^r_3 \varkappa_r)^2 + (q^r_2 \mu_r - q^r_3 \lambda_r)^2]. \quad (44)$$

Setzt man zunächst in der klassischen Theorie $q^r_i = b^r_i \sin 2\pi \nu_r t$, so erhält man aus den drei Raumkomponenten der Maxwellschen Gleichungen drei lineare Gleichungen für die b_i mit der Determinante

$$\Big(\nu'_r = \frac{2L}{c} \nu_r, \; X_r = \varkappa_r^2 + \lambda_r^2 + \mu_r^2 - \nu'^2_r \Big)$$

$$\begin{vmatrix} X_r - \varkappa_r^2, & -\varkappa_r \lambda_r, & -\varkappa_r \mu_r \\ -\lambda_r \varkappa_r, & X_r - \lambda_r^2, & -\lambda_r \mu_r \\ -\mu_r \varkappa_r, & -\mu_r \lambda_r, & X_r - \mu_r^2 \end{vmatrix} \quad (45)$$

Durch Nullsetzen der Determinante erhält man eine zweifache Wurzel $\nu'^2_r = \varkappa_r^2 + \lambda_r^2 + \mu_r^2$ und eine einfache Wurzel $\nu'_r = 0$.

Wir erhalten also zwei eigentliche Hauptschwingungen der Frequenz

$$\nu'_r = \sqrt{\varkappa_r^2 + \lambda_r^2 + \mu_r^2},$$

deren zugehörige Koeffizienten b_i^r der Bedingung

$$\varkappa_r b_1^r + \lambda_r b_2^r + \mu_r b_3^r = 0 \tag{46}$$

genügen müssen. Dazu kommt eine unperiodische Lösung

$$q_i^r = b_i^r . t, \tag{47}$$

wobei

$$\frac{b_1^r}{\varkappa_r} = \frac{b_2^r}{\lambda_r} = \frac{b_3^r}{\mu_r}.$$

Wir führen die Koordinaten P^r, Q^r der Hauptschwingungen ein und erhalten als mögliches Schema:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{\sqrt{4cL}}\, q_1^r &= \frac{\lambda_r}{\sqrt{\nu_r'(\varkappa_r^2+\lambda_r^2)}}\, Q_1^r + \frac{\mu_r \varkappa_r}{\nu_r'\sqrt{\nu_r'(\varkappa_r^2+\lambda_r^2)}}\, Q_2^r + \frac{\varkappa_r}{\nu_r'\sqrt{\nu_r'}}\, Q_3^r \\
\frac{1}{\sqrt{4cL}}\, q_2^r &= -\frac{\varkappa_r}{\sqrt{\nu_r'(\varkappa_r^2+\lambda_r^2)}}\, Q_1^r + \frac{\mu_r \lambda_r}{\nu_r'\sqrt{\nu_r'(\varkappa_r^2+\lambda_r^2)}}\, Q_2^r + \frac{\lambda_r}{\nu_r'\sqrt{\nu_r'}}\, Q_3^r \\
\frac{1}{\sqrt{4cL}}\, q_3^r &= -\frac{\sqrt{\varkappa_r^2+\lambda_r^2}}{\nu_r'\sqrt{\nu_r'}}\, Q_2^r + \frac{\mu_r}{\nu_r'\sqrt{\nu_r'}}\, Q_3^r \\
\sqrt{4cL}\, p_1^r &= \lambda_r \sqrt{\frac{\nu_r'}{\varkappa_r^2+\lambda_r^2}}\, P_1^r + \frac{\mu_r \varkappa_r}{\sqrt{\nu_r'(\varkappa_r^2+\lambda_r^2)}}\, P_2^r + \frac{\varkappa_r}{\sqrt{\nu_r'}}\, P_3^r \\
\sqrt{4cL}\, p_2^r &= -\varkappa_r \sqrt{\frac{\nu_r'}{\varkappa_r^2+\lambda_r^2}}\, P_1^r + \frac{\mu_r \lambda_r}{\sqrt{\nu_r'(\varkappa_r^2+\lambda_r^2)}}\, P_2^r + \frac{\lambda_r}{\sqrt{\nu_r'}}\, P_3^r \\
\sqrt{4cL}\, p_3^r &= -\frac{\sqrt{\varkappa_r^2+\lambda_r^2}}{\sqrt{\nu_r'}}\, P_2^r + \frac{\mu_r}{\sqrt{\nu_r'}} \cdot P_3^r.
\end{aligned}\right\} \tag{48}$$

Der Strahlungsanteil der Hamiltonfunktion lautet in den neuen Variablen:

$$\overline{H}_s = \sum_r 2\pi\nu_r \left\{\tfrac{1}{2}\left[(P_1^r)^2 + (Q_1^r)^2\right] + \tfrac{1}{2}\left[(P_2^r)^2 + (Q_2^r)^2\right] + \tfrac{1}{2}(P_3^r)^2\right\}. \tag{49}$$

An Stelle von P_1^r, Q_1^r, P_2^r, Q_2^r führt man wie in I. Gleichung (98) die Anzahl der Lichtquanten $M_{r,1}$ bzw. $M_{r,2}$ und die konjugierten Winkel als Variable ein.

$$\left.\begin{aligned}
Q_\lambda^r &= \frac{1}{i}\sqrt{\frac{h}{4\pi}}\left(M_{r\lambda}^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}\chi_{r,\lambda}} - e^{-\frac{2\pi i}{h}\chi_{r,\lambda}} M_{r,\lambda}^{1/2}\right) \\
P_\lambda^r &= \sqrt{\frac{h}{4\pi}}\left(M_{r\lambda}^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}\chi_{r,\lambda}} + e^{-\frac{2\pi i}{h}\chi_{r,\lambda}} M_{r,\lambda}^{1/2}\right)
\end{aligned}\right\} \lambda = 1, 2. \tag{50}$$

Dagegen wird eine solche Substitution für P_3^r nicht sinngemäß sein, da in der ungestörten Hamiltonfunktion Q_3^r nicht vorkommt, P_3^r ist im un-

gestörten System also selbst eine Konstante. Als unabhängige Variablen der Wahrscheinlichkeitsamplitude benutzen wir daher die N_s, $M_{r\lambda}$ ($\lambda = 1,2$) und P_3^r. Die Schrödingergleichung lautet in diesen Variablen bei Annahme des Ausschließungsprinzips für die Materie:

$$\begin{aligned}
&[-E + \sum_s N_s E_s + \sum_{r,\lambda} M_{r,\lambda}\, h\, \nu_r \\
&\qquad + \sum_r \pi \nu_r (P_3^r)^2]\, \varphi(N_1, N_2 \ldots, M_1 \ldots, P_3^1 \ldots) \\
&= -ie \sqrt{\frac{h}{4\pi}} \sum_{s,t,r} N_s (1 - N_t)\, \mathcal{V}_s(N_1 \ldots 1 - N_s)\, \mathcal{V}_{\cdot t}(N_1 \ldots 1 - N_t) \\
&\quad \cdot \Big\{ \sum_{\lambda=1,2}{}' c_{st}^{r\lambda} [M_{r\lambda}^{1/2}\, \varphi(N_1 \ldots 1 - N_s, 1 - N_t;\ M_1 \ldots M_{r,\lambda} - 1,\ P_3^1 \ldots) \\
&\quad - (M_{r\lambda} + 1)^{1/2} \varphi(N_1 \ldots 1 - N_s,\ 1 - N_t,\ M_1 \ldots M_{r\lambda} + 1;\ P_3^1 \ldots)] \\
&\quad + c_{st}^{r3} \sqrt{\frac{h}{\pi}} \frac{\partial}{\partial P_3^r} \varphi(N_1 \ldots 1 - N_s,\ 1 - N_t;\ M_1 \ldots P_3^1 \ldots) \Big\} \\
&\quad - ie \sqrt{\frac{h}{4\pi}} \sum_{s,r}{}' N_s \Big\{ \sum_{\lambda=1,2} c_{s\,s}^{r\lambda} [M_{r\lambda}^{1/2}\, \varphi(N_1 \ldots;\ M_1 \ldots M_{r\lambda} - 1 \ldots P_3^1 \ldots) \\
&\quad - (M_{rs} + 1)^{1/2}\, \varphi(N_1 \ldots,\ M_1 \ldots M_{r\lambda} + 1,\ \ldots,\ P_3^1 \ldots)] \\
&\quad + \sqrt{\frac{h}{\pi}} c_{s\,s}^{r3} \frac{\partial}{\partial P_3^r} \varphi(N_1 \ldots M_1 \ldots P_3^1 \ldots) \Big\}.
\end{aligned} \tag{51}$$

Neben dieser Gleichung muß φ jedoch noch der weiteren Bedingung genügen, daß der Operator C, angewandt auf φ, Null ergibt; sie lautet

$$\begin{aligned}
&P_3^r \varphi(N_1 \ldots, M_1 \ldots P_3^1 \ldots) + e \sum_{s,t}{}' N_s (1 - N_t) \\
&\quad \cdot \mathcal{V}_s(N_1 \ldots 1 - N_s) \cdot \mathcal{V}_t(N_1 \ldots 1 - N_t) \\
&\quad \cdot d_{st}^r\, \varphi(N_1 \ldots 1 - N_s,\ 1 - N_t \ldots M_1 \ldots P_3^1 \ldots) \\
&\quad + \sum_s N_s d_{ss}^r \varphi(N_1 \ldots;\ M_1 \ldots P_3^1 \ldots) = 0.
\end{aligned} \tag{52}$$

Hierin ist

$$d_{st}^r = \int u_\varrho^{*s}\, u_\varrho^t\, v_r^0\, dV \tag{53}$$

gesetzt, wo

$$v_r^0 = \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{2}{c\, \nu_r^{\prime 3}}} \sin \frac{\pi}{L} \varkappa_r x \cdot \sin \frac{\pi}{L} \lambda_r y \cdot \sin \frac{\pi}{L} \mu_r z. \tag{54}$$

Im ungestörten System, in dem die Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung vernachlässigt wird, gilt nach (52)

$$P_3^r = 0. \tag{55}$$

Es bleiben dann nur die beiden bekannten Hauptschwingungen 1 und 2 übrig. Im gestörten System jedoch müssen auch die P_3^r mit-

berücksichtigt werden, was wegen des kontinuierlichen Eigenwertspektrums der P_3^r einige Unterschiede gegenüber dem früheren Schema mit sich bringt.

Wir wollen im folgenden, wie in I, nur die elektrostatische Wechselwirkung nachrechnen; die magnetischen und die Retardierungswirkungen sind inzwischen nach der Methode in I von Breit† ermittelt worden.

Für die elektrostatische Wechselwirkung drückt man am einfachsten den Operator P_3^r in (51) aus durch (52). Dann kann man in (51) die Glieder mit c_{st}^r gegenüber den Gliedern mit d_{st}^r in erster Näherung vernachlässigen. Als Störungsenergie bleibt in dieser Näherung dann nur der Zeitmittelwert von $\sum_r \pi \nu_r (P_3^r)^2$ übrig, wobei P_3^r durch den Operator in (51) ersetzt wird. Es folgt also für die Eigenwertstörung (N_s^0 seien die Werte der N_s im ungestörten System):

$$\begin{aligned} \Delta E = {} & e^2 \sum_{r,s,t}{}' \pi \nu_r N_s^0 (1 - N_t^0) d_{st}^r d_{ts}^r \\ & + e^2 \sum_{r,s,t} \pi \nu_r N_s^0 N_t^0 d_{ss}^r d_{tt}^r \end{aligned} \tag{56}$$

Genau analog zu den Rechnungen in I findet man daher

$$\Delta E = \frac{e^2}{2} \Big[\sum_{s,t}{}' N_s^0 (1 - N_t^0) A_{st,ts} + \sum_{s,t} N_s^0 N_t^0 A_{ss,tt} \Big], \tag{57}$$

wo $A_{st,ts}$ die Austauschintegrale:

$$A_{st,nm} = \int dV \cdot dV' \frac{u_\varrho^{*s}(P)\, u_\varrho^t(P)\, u_\sigma^{*n}(P')\, u_\sigma^m(P')}{r_{PP'}}$$

(I, 114) bedeuten. Die u_ϱ^s repräsentieren das Orthogonalsystem, nach dem die Materie-Eigenfunktionen entwickelt werden.

Aus (57) geht hervor, daß auch bei der hier befolgten Methode noch eine unendliche Wechselwirkung des Elektrons mit sich selbst resultiert, die in vielen Fällen die Anwendung der Theorie unmöglich machen wird. Der Vorteil der hier beschriebenen Methode besteht also nur darin, daß sie die Zusatzglieder zu den Maxwellschen Gleichungen überflüssig macht.

§ 7. Übergang zum Konfigurationsraum††. In diesem Abschnitt soll die Frage behandelt werden, wie (etwa bei gegebener Energie) die Wahrscheinlichkeit dafür berechnet werden kann, daß bei vorgegebenen Lichtquantenzahlen $M_{r,\lambda}$ ($\lambda = 1, 2$) und gegebenem $P_{r,3}$ die Orte der N vorhandenen Elektronen innerhalb des Spielraumes $dq_{i1} \ldots dq_{ip} \ldots dq_{iN}$ an den Stellen $q_{i1} \ldots q_{ip} \ldots q_{iN}$ liegen. Der Index i läuft von 1

† G. Breit, Phys. Rev. **34**, 553, 1929.

†† Bei der Ausarbeitung dieser Methode wurden wir von Herrn R. Oppenheimer in freundlicher Weise unterstützt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen wollen.

bis 3 und bezieht sich auf die drei Raumkoordinaten, der Index p läuft von 1 bis N und bezieht sich auf die verschiedenen Teilchen. Man sieht, daß die gesamte Anzahl der vorhandenen Teilchen als konstant angenommen wird, so daß Zerstrahlungsprozesse zunächst ausgeschlossen werden. Ferner behalten wir die Fourierzerlegung des Strahlungsfeldes im Gegensatz zu derjenigen der Materienwellen bei, weil vorläufig nur auf diese Weise die Nullpunktsenergie der Strahlung eliminiert werden kann. Wir werden zeigen, daß Wahrscheinlichkeitsamplituden

$$\varphi_{\varrho_1 \dots \varrho_N}(q_{i1}, \dots q_{iN}, M_{r\lambda}, P_{r3})$$

definiert werden können, in denen die Indizes ϱ_p für jedes p entsprechend den vier Wellenfunktionen der Diracschen Theorie des Spinelektrons vier Werte annehmen, und aus denen sich gemäß

$$\sum_{\varrho_1 \dots \varrho_N = 1}^{4} |\varphi_{\varrho_1 \dots \varrho_N}(q_{i1} \dots q_{iN}, M_{r\lambda}, P_{r3})|^2$$

die gesuchte Wahrscheinlichkeit berechnen läßt. Diese Funktionen genügen einfachen Differentialgleichungen, ohne daß es nötig ist, irgendwelche Vernachlässigungen oder Annäherungen einzuführen. Es ist klar, daß der Vergleich der Resultate der Quantentheorie der Wellenfelder mit denjenigen der unrelativistischen Schrödingerschen Theorie des Mehrkörperproblems (Wellen im Konfigurationsraum) durch die Einführung solcher Funktionen erleichtert wird. Man könnte diese Funktionen auch auf dem Umweg über die im vorigen Paragraphen definierten Funktionen $\Phi(N_\varrho, M_{r\lambda}, P_{r3})$ herleiten, doch ziehen wir einen direkteren Weg vor.

Zunächst wollen wir die zur Hamiltonfunktion (42) gehörige Schrödingergleichung und die $C = 0$ entsprechende Nebenbedingung für Funktionale mit den Variablen $N_\varrho(x_i) = \psi_\varrho^* \psi_\varrho$, $M_{r\lambda}$, P_{r3} aufstellen. Der wichtigste Teil der Überlegung wird sodann der Übergang von $N_\varrho(x_i)$ zu $q_{i1}, \varrho_1, \dots q_{ip}, \varrho_p, \dots q_{iN}, \varrho_N$ als Variablen sein.

Gemäß (43), (48) und (50) gilt

$$\Phi_k = \sum_{\lambda=1,2} \sum_r \sqrt{\frac{h}{4\pi}} v_k^{r\lambda} \frac{1}{i} \left(M_{r\lambda}^{1,2} e^{\frac{2\pi i}{h} \chi_{r,\lambda}} - e^{-\frac{2\pi i}{h} \chi_{r,\lambda}} M_{r,\lambda}^{1,2} \right) + \sum_r v_k^{r3} Q^{r3}, \quad (58a)$$

$$\Pi_k = \sum_{\lambda=1,2} \sum_r \sqrt{\frac{h}{4\pi}} \frac{v_r}{2c^2} v_k^{r\lambda} \left(M_{r\lambda}^{1,2} e^{\frac{2\pi i}{h} \chi_{r,\lambda}} + e^{-\frac{2\pi i}{h} \chi_{r,\lambda}} M_{r,\lambda}^{1,2} \right)$$
$$+ \sum_r \frac{v_r}{2c^2} v_k^{r3} P^{r3}. \quad (58b)$$

Dabei ist

$$v_1^{r\lambda} = c\sqrt{\frac{2}{v_r}}\sqrt{\frac{8}{L^3}}\,f_k^{r\lambda}\cdot\cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r1}x_1\cdot\sin\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r,2}x_2\cdot\sin\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r,3}x_3, \quad (59)$$

(und zyklische Vertauschung)

wenn bei jedem r für f_k^λ die Matrix

$$\begin{array}{c|ccc} k \backslash \lambda & 1 & 2 & 3 \\ \hline 1 & \dfrac{\varepsilon_2}{\sqrt{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}}, & \dfrac{\varepsilon_1\varepsilon_3}{\sqrt{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}}, & \varepsilon_1 \\ 2 & -\dfrac{\varepsilon_1}{\sqrt{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}}, & \dfrac{\varepsilon_2\varepsilon_3}{\sqrt{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}}, & \varepsilon_2 \\ 3 & 0, & -\sqrt{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}, & \varepsilon_3 \end{array} \quad (48')$$

gesetzt wird. Man sieht, daß die $\varepsilon_{r,k}$ die Komponenten des Einheitsvektors in Richtung der Wellennormale sind ($\sum_k \varepsilon_k^2 = 1$) und für jedes r

$$\varkappa = \nu'\varepsilon_1, \quad \lambda = \nu'\varepsilon_2, \quad \mu = \nu'\varepsilon_3 \quad \left(\nu' = \frac{2L}{c}\nu\right)$$

gesetzt ist.

Hieraus folgt

$$\operatorname{div}\mathfrak{E} = -4\pi c\operatorname{div}\Pi$$

$$= \sum_r \frac{8\pi^2}{c}\sqrt{\frac{\nu_r^3}{2}}\sqrt{\frac{8}{L^3}}\sin\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r,1}x_1\cdot\sin\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r,2}x_2\cdot\sin\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r,3}x_3\cdot P_{r3},$$

also ergibt die Gleichung

$$\operatorname{div}\mathfrak{E} + 4\pi e\sum_\varrho \psi_\varrho^*\psi_\varrho = 0$$

mittels des Fourierschen Satzes nach P_{r3} aufgelöst

$$P_{r3} + e\int c_{0r}(x_l)\sum_\varrho \psi_\varrho^*\psi_\varrho\, dV = 0, \quad (60)$$

worin c_{0r} gemäß (54) definiert ist. Ferner wird die Hamiltonfunktion gemäß (42) unter Streichung der Nullpunktsenergie der Strahlung

$$\begin{aligned} H = &\sum_{r,\lambda} M_{r\lambda}\,h\nu_{r\lambda} + \sum_r \pi\nu_r (P_{r3})^2 \\ &+ \int dV\left(\frac{hc}{2\pi i}\alpha_{\varrho\sigma}^k\psi_\varrho^*\frac{\partial\psi_\sigma}{\partial x_k} + mc^2\alpha_{\varrho\sigma}^4\psi_\varrho^*\psi_\sigma\right) \\ &+ e\sum_r\sqrt{\frac{h}{4\pi}}\cdot\sum_{\lambda=1,2}\frac{1}{i}\left(M_{r\lambda}^{1/2}\cdot e^{\frac{2\pi i}{h}Z_{r\lambda}} - e^{-\frac{2\pi i}{h}Z_{r\lambda}}\cdot M_{r\lambda}^{1/2}\right) \\ &\cdot\int v_k^{r\lambda}\alpha_{\varrho\sigma}^k\psi_\varrho^*\psi_\sigma\, dV + e\sum_r Q^r\int v_k^{r3}\alpha_{\varrho\sigma}^k\psi_\varrho^*\psi_\sigma\, dV. \end{aligned} \quad (61)$$

Die beiden Relationen (60) und (61) schreiben wir nun als Operatorgleichungen, die auf das Funktional $\varphi\{N_\varrho(x_i), M_{r\lambda}, P_{r3}\}$ wirken. Dabei berücksichtigen wir, daß $e^{\pm\frac{2\pi i}{h}\chi}$ den Wert M bzw. in $M \mp 1$ verwandelt und für Q^{r3} einzusetzen ist $\frac{ih}{2\pi}\frac{\partial}{\partial P_{r3}}$. Dann haben wir

$$\Big(P_{r3} + e\int v_{0r}(x_i)\cdot\sum_\varrho N_\varrho(x_i)\,dV\Big)\,\varphi\{N_\varrho(x_i),\ M_{r\lambda},\ P_{r3}\} = 0. \quad (60')$$

$$\Big[-E + \sum_{r,\lambda} M_{r\lambda}\,h\,\nu_{r\lambda} + \sum_r \pi\,\nu_r (P_{r3})^2\Big]\,\psi\{N_\varrho(x_i),\ M_{r\lambda},\ P_{r3}\}$$
$$+ \Big[\int dV\Big(\frac{hc}{2\pi i}\alpha^k_{\varrho\sigma}\psi^*_\varrho\frac{\partial\psi_\sigma}{\partial x_k} + mc^2\alpha^4_{\varrho\sigma}\psi^*_\varrho\psi_\sigma\Big)\Big]\,\varphi\{N_\varrho(x_i),\ M_{r\lambda},\ P_{r3}\}$$
$$+ e\sum_r\sqrt{\frac{h}{4\pi}}\cdot i\cdot\sum_{\lambda=1,2}\Big(\int v^{r\lambda}_k\,\alpha^k_{\varrho\sigma}\psi^*_\varrho\psi_\sigma\,dV\Big)$$
$$[(M_{r\lambda}+1)^{1/2}\,\varphi\{N_\varrho(x_i)\ldots M_1\ldots M_{r\lambda}+1\ldots P_{r3}\}$$
$$- M^{1/2}_{r\lambda}\,\varphi\{N_\varrho(x_i)\ldots M_1\ldots M_{r\lambda}-1\ldots P_{r3}\}]$$
$$+ e\sum_r\frac{ih}{2\pi}\Big(\int v^{r3}_k\,\alpha^k_{\varrho\sigma}\psi^*_\varrho\psi_\sigma\,dV\Big)\frac{\partial}{\partial P_{r3}}\varphi\{N_\varrho(x_i), M_1\ldots P_{r3}\} = 0. \quad (61')$$

Es kommt nun darauf an, wie Operatoren der Form

$$\int\sum_{\varrho,\sigma} f_{\varrho\sigma}(x_i)\,\psi^*_\varrho\,\psi_\sigma\,dV \quad\text{und}\quad \int\sum_{\varrho,\sigma} f_{\varrho\sigma}(x_i)\,\psi^*_\varrho\frac{\partial\psi_\sigma}{\partial x_k}\,dV$$

(die f sind c-Zahlen) auf ein Funktional $\Phi\{N_\varrho(x_i)\}$ wirken, wenn $N_\varrho(x_i) = \psi^*_\varrho\psi_\varrho$ und die kanonischen V. R.

$$[\psi_\varrho,\ \psi^{*\prime}_\sigma] = \delta_{\varrho\sigma}\,\delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')$$

bestehen; ferner auf das betreffende Resultat für $\varphi(q_{i1},\ldots q_{ip},\ldots q_{iN})$.

Die erforderliche Transformationstheorie ist schon mehrmals ausgeführt worden†. Jedoch ist es zweckmäßig, erst die $\psi(x_i)$ durch Treppenfunktionen zu ersetzen, hernach zum Konfigurationsraum überzugehen und erst am Ende die Funktionen wieder kontinuierlich werden zu lassen. Es seien also die Zellen, innerhalb deren ψ^* und ψ gleiche Werte annehmen, von der gleichen Größe ΔV und man setze

$$a_{\varrho,x_i} = \psi_\varrho(x_i), \qquad a^*_{\varrho,x_i} = \psi^*_\varrho(x_i)\,\Delta V,$$

so daß gilt

$$[a_{\varrho,x_i},\quad a^*_{\sigma,x_j}]_\pm = \delta_{\varrho\sigma}\delta_{x_i x_j},$$

† P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 243, 1927; P. Jordan und O. Klein, ZS. f. Phys. **45**, 751, 1927; P. Jordan, ebenda **45**, 766, 1927; P. Jordan und E. Wigner, ebenda **47**, 631, 1928.

worin die x_i nur diskrete Werte durchlaufen. Man sieht, daß

$$N_{\varrho, x_i} = a^*_{\varrho x_i} a_{\varrho x_i}$$

bei fester Gesamtzahl N der Teilchen — diese Voraussetzung ist zunächst wesentlich — die Eigenwerte

$$\sum_{p=1}^{N} \delta_{\varrho q_p} \cdot \delta_{x_i q_{ip}}$$

besitzt, wobei mehrere Wertepaare ϱ_p, q_p auch übereinstimmen können.

$$N_\varrho(x_i) = \psi^*_\varrho(x_i)\, \psi_\varrho(x_i) = \lim \frac{1}{\Delta V} a^*_{\varrho, x_i} a_{\varrho, x_i}$$

hat also die Eigenwerte

$$\sum_{p=1}^{N} \delta_{\varrho \varrho_p} \cdot \delta(x_i - q_{ip}),$$

worin jetzt die Diracsche δ-Funktion auftritt.

Der Übergang zum Konfigurationsraum, d. h. die Zuordnung von

$$\varphi(\varrho_1, q_1 \cdots \varrho_N, q_N) \text{ zu } \Phi\{N_{\varrho, x_i}\}$$

erfolgt gemäß den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
&\Phi(1_{\varrho_1 q_1}, 1_{\varrho_2 q_2} \cdots 1_{\varrho_N q_N}) = (N!)^{1/2} \varphi(\varrho_1, q_1 \cdots \varrho_N, q_N),\\
&\Phi(1_{\varrho_1 q_1}, \cdots 2_{\varrho_\tau q_\tau} \cdots 1_{\varrho_{N-1} q_{N-1}}) = \left(\frac{N!}{2!}\right)^{1/2} \varphi(\varrho_1 q_1 \cdots \varrho_\tau q_\tau, \varrho_\tau q_\tau \cdots),\\
&\Phi(N^{(1)}_{\varrho_1, q_1}, \quad N^{(2)}_{\varrho_2 q_2} \cdots) = \left(\frac{(N!)}{\prod_\tau N^{(2)}_\tau!}\right)^{1/2} \varphi(\underbrace{\varrho_1 q_1 \cdots \varrho_1 q_1}_{N^{(1)}\text{ mal}}, \underbrace{\varrho_2, q_2 \cdots \varrho_2 q_2}_{N^{(2)}\text{ mal}} \cdots, \cdots)
\end{aligned}\right\} \quad (62)$$

Man sieht, daß in der ersten Zeile alle Paare ϱ_p, q_p voneinander verschieden sind, in der zweiten Zeile sind zwei einander gleich, und in der letzten stimmen allgemein je $N^{(1)}$, $N^{(2)}$ ... Werte überein. Bei der Einstein-Bose-Statistik ist hierin $\varphi(\varrho_1 q_1 \cdots \varrho_N q_N)$ symmetrisch, beim Ausschließungsprinzip antisymmetrisch; im letzteren Fall tritt nur die erste Zeile von (62) in Kraft.

Die weitere Rechnung möge der Einfachheit halber für die Einstein-Bose-Statistik durchgeführt werden. Dann gilt

$$a^*_{\varrho, x_i} = N^{1/2}_{\varrho x_i} e^{-i\Theta_{\varrho, x_i}}; \quad a_{\varrho, x_i} = e^{i\Theta_{\varrho, x_i}} N^{1/2}_{\varrho, x_i}$$

und es verwandelt $e^{\pm i\Theta_{\varrho, x_i}}$ als Operator bzw. N_{ϱ, x_i} in $N_{\varrho, x_i} \mp 1$. Also haben wir

$$\left(\sum_{\varrho, \sigma, x_i} f_{\varrho, \sigma, x_i} a^*_{\varrho, x_i} a_{\sigma, x_i}\right) \Phi\{N_{\varrho', x_i'}\}$$

$$= \sum_{\varrho, \sigma, x_i} f_{\varrho, \sigma, x_i} N^{1/2}_{\varrho, x_i} (N_{\sigma, x_i} + 1)^{1/2} \Phi\{N_{\varrho', x_{i'}} - \delta_{\varrho \varrho'} \delta_{x_i x_i'} + \delta_{\sigma \varrho'} \delta_{x_i x_i'}\} \quad (63)$$

Bei bestimmtem ϱ, σ, x_i unterscheidet sich das Argument von Φ auf der rechten Seite von dem auf der linken Seite dadurch, daß der Wert von N in der Zelle ϱ, x_i um Eins vermindert, dagegen der Wert von N in der Zelle σ, x_i um Eins vermehrt wird; war der Wert von N in der Zelle ϱ, x_i gleich Null, so sorgt der Faktor $N_{\varrho, x_i}^{1/2}$ dafür, daß die rechte Seite verschwindet. Setzen wir für $N_{\varrho', x_i'}$ speziell den Eigenwert $\sum_{\varrho} \delta_{\varrho' \varrho_p} \cdot \delta_{x_i' q_{ip}}$ ein, und führen den Übergang zum Konfigurationsraum gemäß (62) durch, so kommt

$$\begin{aligned}
&\Big(\sum_{\varrho, \sigma, x_i} f_{\varrho, \sigma, x_i} a^*_{\varrho, x_i} a_{\sigma, x_i}\Big) \varphi(\varrho_1 q_1, \cdots \varrho_N q_N) \\
&= \sum_{\varrho, \sigma, x_i} f_{\varrho, \sigma, x_i} \sum_p \delta_{\varrho \varrho_p} \delta_{x_i q_{ip}} \varphi(\varrho_1, q_{i1} \cdots \sigma, q_{ip} \cdots \varrho_N, q_{iN}) \\
&= \sum_{\sigma} \sum_p f_{\varrho_p, \sigma, q_{ip}} \varphi(\varrho_1 q_{i1}, \cdots \sigma, q_{ip} \cdots \varrho_N q_{iN}). \qquad (64)
\end{aligned}$$

Die Faktoren $N_{\varrho, x_i}^{1/2} (N_{\sigma, x_i} + 1)^{1/2}$ in (63) heben sich hierbei gegen die aus (62) entspringenden kombinatorischen Faktoren gerade weg. Der Übergang zum Kontinuum läßt sich in (64) ohne weiteres vollziehen. Es wird

$$\begin{aligned}
\varphi_{\varrho_1 \cdots \varrho_N}(q_1 \cdots q_N) &= \lim (\Delta V)^{-N/2} \varphi(\varrho_1, q_1 \cdots \varrho_N, q_N) \\
\Phi\{N_\varrho(x_i)\} &= \lim (\Delta V)^{-N/2} \Phi\{N_{\varrho, x_i}\}.
\end{aligned}$$

Also erhalten wir für

$$N_\varrho(x_i) = \sum_{p=1}^{N} \delta_{\varrho, \varrho_p} \cdot \delta(x_i - q_{ip})$$

die Zuordnung

$$\begin{aligned}
&\Big(\int f_{\varrho\sigma}(x_i)\, \psi^*_\varrho(x_i)\, \psi_\sigma(x_i)\, dV\Big) \Phi\Big\{\sum_{p=1}^{N} \delta_{\varrho, \varrho_p} \delta(x_i - q_{ip})\Big\} \\
&\to \sum_{p=1}^{N} \sum_{\sigma_p} f_{\varrho_p, \sigma_p}(q_{ip})\, \varphi_{\varrho_1 \cdots \sigma_p \cdots \varrho_N}(q_{i1}, \cdots q_{iN}). \qquad (65)
\end{aligned}$$

Speziell für $f_{\varrho, \sigma} = \delta_{\varrho, \sigma} f$ folgt

$$\begin{aligned}
&\Big(\int f(x_i)\, N(x_i)\, dV\Big) \Phi\Big\{\sum_{p=1}^{N} \delta_{\varrho, \varrho_p} \delta(x_i - q_{ip})\Big\} \\
&\to \sum_{p=1}^{N} f(q_{ip})\, \varphi_{\varrho_1 \cdots \varrho_N}(q_{i1}, \cdots q_{iN}). \qquad (66)
\end{aligned}$$

Ebenso zeigt man

$$\begin{aligned}
&\Big(\int \sum_{\varrho, \sigma} f_{\varrho\sigma}(x_i)\, \psi^*_\varrho \frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_k}\, dV\Big) \Phi\Big\{\sum_{p=1}^{N} \delta_{\varrho, \varrho_p} \cdot \delta(x_i - q_{iq})\Big\} \\
&\to \sum_{p=1}^{N} \sum_{\sigma_p} f_{\varrho_p, \sigma_p}(q_{ip}) \frac{\partial}{\partial q_{kp}} \varphi_{\varrho_1 \cdots \sigma_p \cdots \varrho_N}(q_{i1}, \cdots q_{iN}). \qquad (67)
\end{aligned}$$

Wie aus den Überlegungen von Jordan und Wigner hervorgeht, bleiben die Aussagen (65), (66), (67) auch für den Fall des Ausschließungsprinzips richtig, wenn die Funktion φ als in den Paaren ϱ_p, q_p antisymmetrisch vorausgesetzt wird. (Die Reihenfolge der Argumente $\varrho_1 q_1 \dots \varrho_N, q_N$ ist hierbei für die Bestimmung gewisser Vorzeichenfunktionen maßgebend.)

Unsere Gleichungen (60'), (61') können wir nun unmittelbar in den Konfigurationsraum umschreiben. Man erhält

$$[P_{r3} + e \sum_{p=1}^{N} v_{or}(q_{ip})]\, \varphi_{\varrho_1 \dots \varrho_N}(q_{i_1} \dots q_{iN}, M_{r\lambda}, P_{r3}) = 0. \quad (68)$$

$$\begin{aligned}
&[-E + \sum_{r,\lambda} M_{r\lambda} h \nu_{r\lambda} + \sum_{r} \pi \nu_r (P_{r3})^2]\, \varphi_{\varrho_1 \dots \varrho_N}(q_{i1} \dots q_{iN}, M_{r\lambda}, P_{r\lambda}) \\
&+ \sum_{k,p,\sigma_p} \Big(\frac{hc}{2\pi i} \alpha^k_{\varrho_p, \sigma_p} \frac{\partial}{\partial q_{kp}} + mc^2 \alpha^4_{\varrho_p \sigma_p} \Big) \varphi_{\varrho_1 \dots \sigma_p \dots \varrho_N}(q_{ip}, M_{r\lambda}, P_{r3}) \\
&+ e \sum_{r} \sqrt{\frac{h}{4\pi}}\, i \sum_{\lambda=1,2} \sum_{k,p,\sigma_p} v^{r\lambda}_k(q_{ip})\, \alpha^k_{\varrho_p, \sigma_p} \\
&\quad [(M_{r\lambda}+1)^{1/2} \varphi_{\varrho_1 \dots \sigma_p \dots \varrho_N}(q_{ip}, M_1 \dots M_{r\lambda}+1 \dots P_{r3}) \\
&\quad - M_{r\lambda}^{1/2} \varphi_{\varrho_1 \dots \sigma_p \dots \varrho_N}(q_{ip}, M_1 \dots M_{r,\lambda}-1 \dots P_{r3})] \\
&+ e \sum_{r} \frac{ih}{2\pi} \sum_{k,p,\sigma_p} v^{r3}_k(q_{ip})\, \alpha^k_{\varrho_p \sigma_p} \frac{\partial}{\partial P_{r3}} \varphi_{\varrho_1 \dots \sigma_p \dots \varrho_N}(q_{ip}, M_{r\lambda}, P_{r3}) = 0. \quad (69)
\end{aligned}$$

Wie weit diese Gleichungen durch die Schrödingerschen Gleichungen im Konfigurationsraum approximiert werden, wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit von R. Oppenheimer genauer untersucht. Auch hierbei gibt die Selbstenergie der Elektronen zu Schwierigkeiten Anlaß.

Es sei noch erwähnt, wie das hier angewendete Verfahren des Überganges in den Konfigurationsraum für den Fall des Vorhandenseins von Zerstrahlungsprozessen zu verallgemeinern ist. In diesem Falle bleibt die Anzahl der Teilchen nicht mehr konstant. Es ist jedoch möglich, mit einem System von Funktionen

$$\varphi(M_{r\lambda}, P_{r3}),\ \varphi(q_{i1}, M_{r\lambda}, P_{r3}) \dots \varphi(q_{i1}, \dots q_{iN}, M_{r\lambda}, P_{r3}) \dots$$

in verschiedendimensionalen Räumen zu rechnen, die bzw. dem Falle entsprechen, daß kein, eins, ... N ... Teilchen vorhanden sind. Diese Funktionen sind dann bei einer bestimmten Theorie durch ein simultanes System von Differentialgleichungen zu verknüpfen. Für die speziellen, in § 2, Gleichung (12) angegebenen Zusatzglieder würde es keine Schwierigkeiten machen, dieses Gleichungssystem aufzustellen. Doch soll hiervon abgesehen werden, da diesen speziellen Termen wohl kaum eine physikalische Bedeutung zukommt.

Bemerkung zur Frage des elektrischen Widerstandes dünner Metallschichten.

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. November 1929.)

Aus den experimentellen Ergebnissen einer früheren Arbeit von Volmer und Estermann über den Verdampfungskoeffizienten von festem und flüssigem Quecksilber, wobei zur Mengenmessung die Widerstandsbestimmung dünner niedergeschlagener Hg-Schichten benutzt wurde, lassen sich weitgehende Schlüsse auf den Verlauf des elektrischen Widerstandes mit der Dicke dieser Schichten ziehen. Die Ergebnisse werden in dieser Richtung ausgewertet und diskutiert.

Volmer und Estermann* haben in einer sehr sorgfältig ausgeführten Arbeit den Verdampfungskoeffizienten von festem und flüssigem Quecksilber in einem Temperaturintervall von $+59^0$ bis -64^0 C bestimmt. Während sie zwischen 0^0 und $+59^0$ die Verdampfungsgeschwindigkeit direkt durch mikroskopische Beobachtung eines Hg-Tröpfchens ermittelten, verwandten sie zwischen 0^0 und -64^0 wegen der hier sehr geringen Verdampfungsgeschwindigkeit folgende indirekte Methode:

Die verdampfende ebene Hg-Oberfläche, die durch Temperaturbad auf der gewünschten Temperatur gehalten war, stand auf 3 mm einer durch flüssige Luft gekühlten, parallelen Glasfläche im Vakuum gegenüber. Da schon bei 0^0 der Dampfdruck des Hg weniger als $2 \cdot 10^{-4}$ mm beträgt, ist die freie Weglänge groß gegen den Abstand der Flächen, und jedes verdampfende Atom gelangt daher ohne Zusammenstoß auf die Kühlfläche (Atomstrahlverdampfung), wo es bei der tiefen Temperatur quantitativ haften bleibt.

Nun stand unmittelbar vor der Kühlfläche eine spaltförmige Blende von 10 mm Länge und 1 mm Breite, welche nur einen entsprechenden Streifen des Niederschlags auf das Glas gelangen ließ, während sich alles andere auf der Blende niederschlug. Der elektrische Widerstand dieses Streifens von kondensiertem, festem Hg wurde während des Entstehens in Funktion der Zeit gemessen, und aus den relativen Zeiten, die bei verschiedenen Verdampfungstemperaturen zur Erzielung derselben Widerstandsänderung nötig waren, die relativen Verdampfungsgeschwindigkeiten bestimmt, die dann an die absolut bekannte Verdampfungsgeschwindigkeit bei 0^0 angeschlossen wurden.

Es wurde also immer nur das Verhältnis der zwei Zeiten verwendet, die bei zwei verschiedenen Versuchsreihen dieselbe Widerstandsänderung,

* M. Volmer u. I. Estermann, ZS. f. Phys. 7. 1, 1921.

etwa von 100 Ω auf 10 Ω, bewirkten, dagegen dem Verlauf des Widerstandes mit der Zeit innerhalb einer Versuchsreihe keine Beachtung geschenkt. Es wurde einzig und allein, allerdings stillschweigend, von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß dieser Verlauf des Widerstandes mit der Zeit bei allen Meßreihen streng ähnlich ist. Dies ist, wie wir nachher sehen werden, keineswegs selbstverständlich, ermöglicht aber erst die Anwendung der Widerstandsmessung für die Mengenmessung, wie sie von Volmer und Estermann durchgeführt wurde.

Da wir nun gerade aus dem Verlauf des Widerstandes mit der Zeit wertvolle Schlüsse ziehen können, soll dieser Verlauf hier aus den mitgeteilten Zahlentabellen von Volmer und Estermann nachträglich ausgewertet werden.

Für die Auswertung kommen in Frage die Zahlenreihen der unteren Tabelle 2 (Eichung bei 0°) und der Tabelle 3 bei Volmer und Estermann. Es können allerdings nur die Versuche ausgewertet werden, deren Zeitzählung mit dem Beginn der Verdampfung, also mit dem Widerstand ∞ beginnt. Dies sind die Versuche Nr. 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10, 11 und 13. Sie erstrecken sich über das Temperaturintervall zwischen 0° und −30° C.

Wir machen nun, um den spezifischen Widerstand berechnen zu können, die Annahme, daß die Dicke der kondensierten Hg-Schicht bei jedem einzelnen Versuch streng proportional der Zeit ist. Diese Annahme ist sicher erlaubt, da aus den Ergebnissen der Arbeit von Volmer und Estermann eine zeitlich konstante Verdampfungsgeschwindigkeit mit ziemlich hoher Genauigkeit folgt, der zweifellos auch eine zeitlich konstante Kondensationsgeschwindigkeit entspricht. Es wäre überdies schwer, sich eine Nichtproportionalität zwischen Zeit und Schichtdicke vorzustellen, die bei ganz verschiedenen Temperaturen, also auch ganz verschiedenen Atomstrahldichten, geometrisch ähnlich wäre.

Mit der Annahme der Proportionalität haben wir in den mitgeteilten Zeiten ein relatives Maß für die Dicke, zunächst innerhalb eines einzelnen Versuchs. Reduzieren wir aber die mitgeteilten Zeiten auf 0° C, indem wir sie mit den relativen Verdampfungsgeschwindigkeiten $\frac{G_0}{G}$ dividieren, so haben wir in den reduzierten Zeiten ein von der Temperatur unabhängiges, für alle Versuche geltendes, relatives Dickenmaß der Hg-Schicht. Zur Reduktion sollen, um uns ganz auf die experimentellen Daten zu stützen, nicht die berechneten Werte $\frac{G_0}{G}$, sondern für jeden Versuch

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6
Nr. u. Temp.	R	t	G_0/G	t'	$R \cdot t'$
Nr. 1	∞	0	1,04	0	—
	100	35		33,7	3370
0°	10	65		62,5	625
	5	95		91	455
	2,5	165		158	395
	1	360		346	346
Nr. 2	∞	0	0,98	0	—
	100	30		30,6	3060
0°	10	59		60,2	602
	5	90		92	460
	2,5	155		158	395
	1	335		342	342
Nr. 3	∞	0	0,97	0	—
	100	32		33,0	3300
0°	10	66		68,0	680
	5	88		91	455
	2,5	145		149	373
	1	350		361	361
Nr. 4	∞	0	2,58	0	—
	100	85		33,0	3300
— 9°	10	160		62,0	620
	5	225		87	435
	2,5	395		153	383
	1	930		361	361
Nr. 6	∞	0	4,38	0	—
— 14°	2,5	680		156	390
Nr. 8	∞	0	8,05	0	—
	100	270		33,5	3350
— 20°	5	735		91	455
	2,5	1240		154	385
Nr. 9	∞	0	8,11	0	—
	100	270		33,3	3330
— 20°	10	505		62,4	624
	5	740		91	455
	2,5	1260		156	390
Nr. 10	∞	0	24,3	0	—
	100	730		30,1	3010
— 29°	10	1460		60,1	601
	5	2210		91	455
Nr. 11	∞	0	25,0	0	—
	100	765		30,6	3060
— 29°	10	1525		61,0	610
Nr. 13	∞	0	26,7	0	—
	100	830		31,1	3110
— 30°	10	1645		61,6	616
	5	2435		91	455

das Mittel aus den gemessenen $\frac{G_0}{G}$ verwendet werden. Beide differieren ja übrigens nur um wenige Prozent, die wohl als Meßfehler angesprochen werden müssen.

In Tabelle 1 sei nun zusammengestellt:

1. Spalte: Versuchsnummer und Temperatur;
2. „ : Widerstand in Ohm (R);
3. „ : Zeit in Sekunden (t);
   diese drei Spalten sind direkt Volmer und Estermann entnommen;
4. „ : Mittelwert $\left(\frac{G_0}{G}\right)_{\text{mittel}}$ der Volmer-Estermannschen beobachteten $\frac{G_0}{G}$-Werte;
5. „ : Reduzierte Zeiten $t' = t : \left(\frac{G_0}{G}\right)_{\text{mittel}}$;
6. „ : Produkt $R.t' = \varrho$.

Dieses Produkt aus Widerstand und reduzierter Zeit, oder aus Widerstand und Schichtdicke, ist ein relatives Maß für den spezifischen Widerstand der Schicht.

Würde man den spezifischen Widerstand ϱ in Funktion der Schichtdicke d ($= t'$ im relativen Maß) nach Tabelle 1 auftragen, so würde man eine Anzahl von Punktgruppen bekommen, in denen je einige Einzelpunkte sehr dicht beisammenliegen (dies liegt daran, daß bei allen Versuchen dieselben R-Werte ∞; 100; 10; 5; 2,5; 1 auftreten). Wir wollen gleich jede Punktgruppe durch ein mittleres Wertepaar von d, ϱ ersetzen, und erhalten dann Tabelle 2.

Tabelle 2.

R	d (t')	ϱ
100	32,1	3210
10	63,0	630
5	90,6	453
2,5	155	388
1	353	353

Zeichnet man diese fünf mittleren Wertepaare graphisch auf (d und ϱ in den benutzten willkürlichen Einheiten), so erhält man die Kurve Fig. 1.

Diese Kurve zeigt den charakteristischen Verlauf des spezifischen Widerstandes mit der Dicke, der durch zahlreiche andere Arbeiten an dünnen Schichten anderer Metalle gefunden wurde, so z. B. von Steinberg* an Ag, Cu und Fe, von Mackeown** an Au, von Riede*** an Ni und Pt u. a.

Der spezifische Widerstand ist für sehr dünne Schichten sehr groß, fällt zuerst rasch, dann langsamer mit steigender Schichtdicke und strebt offenbar asymptotisch einem Grenzwert für dicke Schichten zu.

Was aber hier besonders bemerkenswert ist, ist die Tatsache, daß der durch Fig. 1 dargestellte relative Verlauf unter recht verschiedenen Versuchsbedingungen — die Verdampfungstemperatur geht von 0° bis — 30°, und die Atomstrahldichte ändert sich dabei im Verhältnis 25:1! — mit erstaunlicher Genauigkeit identisch herauskommt. Die Abweichungen zwischen den bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Versuchen betragen, wie Tabelle 1 zeigt, nur wenige Prozente.

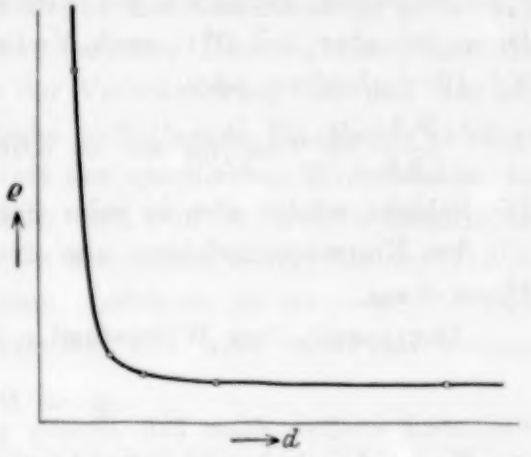


Fig. 1. Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Schichtdicke.

Von diesem Gesichtspunkte aus ist die Arbeit von Volmer und Estermann als eine der zuverlässigsten Messungen der Dickenabhängigkeit des elektrischen Widerstandes dünner Metallschichten zu werten, mit dem Hauptergebnis, daß diese Dickenabhängigkeit offenbar sehr wenig von den Entstehungsbedingungen der Schicht, hier speziell von der Dichte der auftreffenden Atomstrahlen, beeinflußt wird, daß unabhängig von der Bildungsgeschwindigkeit der Schicht zu jeder Dicke ein ganz bestimmter spezifischer Widerstand gehört, der mit abnehmender Dicke sehr rasch zunimmt.

Nun gibt uns Fig. 1 erst den Verlauf in willkürlichen Einheiten. Wir können aber, wenigstens überschlagsweise, aus den Versuchsbedingungen von Volmer und Estermann auch den absoluten Maßstab der Abszissen und Ordinaten bestimmen. Da nämlich bei dem Versuch die Verdampfung zwischen zwei parallelen Ebenen erfolgte, deren Abstand

* J. C. Steinberg, Phys. Rev. (2) **21**, 22, 1923.
** S. S. Mackeown, ebenda S. 708 und (2) **23**, 85, 1924.
*** A. Riede, ZS. f. Phys. **28**, 177, 1924 und **48**, 302, 1928.

klein gegen ihre Ausdehnung war, haben wir ein „homogenes Feld", und können behaupten, daß sich auf 1 cm^2 Kühlfläche ebensoviel Hg pro Sekunde niederschlägt, wie von 1 cm^2 der Hg-Oberfläche pro Sekunde wegverdampft. Wäre die Spaltblende so nahe an der Kühlfläche, daß der Abstand beider klein sowohl gegen die Länge als auch gegen die Breite des Blendenspaltes wäre, so würde ein kongruentes Abbild des Spaltes auf der Kühlfläche mit einer Geschwindigkeit des Dickenwachstums entstehen, die gleich der Verdampfungsgeschwindigkeit des Hg ist. Diese ist aber bei 0° C nach Volmer und Estermann (Tabelle 2) $9{,}2 \cdot 10^{-6}$ g/cm^2 sec oder

$$\frac{9{,}2}{13{,}6} \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm^3/cm^2\,sec} = 6{,}85 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{cm/sec} = 6{,}85\ \mathrm{m\mu/sec}.$$

Die Schicht wächst also in jeder Sekunde um 6,85 mμ, und damit haben wir den Umrechnungsfaktor von der relativen Dicke t' in die absolute Dicke d mμ.

Den spezifischen Widerstand ϱ in cm Ω finden wir jetzt aus

$$\varrho = R \cdot \frac{d \cdot b}{l},$$

wo R der bekannte Gesamtwiderstand in Ω, d die Dicke, b die Breite und l die Länge der Schicht in Zentimetern ist. Es ist ungefähr: $l = 1$; $b = {}^1/_{10}$, so daß sich $\varrho = {}^1/_{10} R.d$ ergibt, oder wenn d in mμ gemessen ist: $\varrho = 10^{-8} Rd$.

Damit erhält man aus den fünf Wertepaaren der Tabelle 2 folgende Zusammenstellung, die jetzt die Dickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes in bekannten Einheiten liefert:

Tabelle 3.

R (Ω)	d (mμ)	ϱ (cm Ω)
∞	0	—
100	220	$22 \cdot 10^{-5}$
10	430	4,3
5	620	3,1
2,5	1060	2,65
1	2420	2,42

Diese Umrechnung stimmt ganz allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die Blende unendlich nahe an der Kühlfläche sitzt. Nun ist bei den Versuchen von Volmer und Estermann ihr Abstand wohl klein gegen die Länge (1 cm), nicht aber gegen die Breite (1 mm) des Spaltes. Dies geht schon daraus hervor, daß bei den Versuchen der Niederschlag kein geometrisch kongruentes Bild der Blende war, sondern

bei 1 mm Blendenbreite etwa 2 mm Breite hatte (infolge der statistischen Richtungsverteilung der Atomstrahlen).

Der Niederschlag wird also keine gleichmäßige, sondern gegen den Rand abnehmende Dicke haben, und seine mittlere Dicke wird geringer sein als die in Tabelle 3 angegebene, schätzungsweise (wegen Verbreiterung auf 2 mm) die Hälfte.

Für die Zahlen der letzten Spalte der Tabelle 3 macht dagegen diese Tatsache nichts aus, da die Breite des Niederschlags ja in dem Verhältnis größer ausfällt, wie seine mittlere Dicke kleiner, und der Querschnitt $b \cdot d$ unabhängig von der Verschmierung ist, und nur von der pro Sekunde auf die Blendenfläche auffallenden Hg-Menge abhängt.

Interessant ist es noch, den Wert des spezifischen Widerstandes bei der dicksten Schicht, $2{,}42 \cdot 10^{-5}$ cm Ω, mit dem normalen spezifischen Widerstand des festen Quecksilbers (in kompakter Form) bei der Temperatur der flüssigen Luft zu vergleichen. Letzterer ist bei -183^{0} C nach Kamerlingh Onnes* $7{,}0 \cdot 10^{-6}$ (cm Ω), also noch mehr als dreimal kleiner.

Dies steht jedoch in Einklang damit, daß auch andere Autoren** bei anderen Metallen selbst bei relativ dicken Schichten meist spezifische Widerstände fanden, die noch ein Mehrfaches höher waren als der spezifische Widerstand des kompakten Materials.

Das eigenartigste an den in Tabelle 3 dargestellten Ergebnissen ist vielleicht dies, daß die Grenzdicke, unterhalb der ein scharfer Anstieg des spezifischen Widerstandes stattfindet, selbst bei Berücksichtigung der Verschmierung des Niederschlags noch bei 200 bis 300 mμ liegt, während diese Dicke in anderen Arbeiten, allerdings bei anderen Materialien, meist bei 20 mμ, häufig auch darunter, gefunden wurde. Es könnte sich hierbei ja um eine besonders große Dickenabhängigkeit gerade beim Quecksilber handeln. Doch bedürfte dieser Punkt noch einer besseren Aufklärung durch weitere experimentelle Untersuchungen über das Gebiet des elektrischen Widerstandes dünner Metallschichten***, über das wir erst recht lückenhafte Kenntnisse haben.

Stuttgart, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, 19. Nov. 1929.

* H. Kamerlingh Onnes und G. Holst, Comm. Leiden, 142a und c, 1914.

** J. C. Steinberg, l. c.; S. S. Mackeown, l. c.; A. Riede, l. c. Ferner: H. B. Peacock, Phys. Rev. **27**, 474, 1926. Messungen an Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Ir, Rh.

*** Derartige Untersuchungen, wenn auch mit etwas anderem Ziel, sind im Gange.

Zur Theorie der Resonanzverbreiterung von Spektrallinien.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 13. November 1929.)

Die Holtsmarksche Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien durch „klassische" Resonanz zwischen den die Atome vertretenden harmonischen Oszillatoren läßt sich leicht quantentheoretisch umformen, wobei die klassische Resonanz durch die Heisenbergsche Austauschresonanz zwischen identischen Atomen beliebiger Art ersetzt wird. Diese Umformung wird zunächst für zwei Atome (§ 1) und später (§ 2) für ein gasförmiges Atomsystem durchgeführt. Im letzteren Falle kann man nur ein einziges Atom als angeregt betrachten und die anderen im Normalzustand lassen. Das Hauptergebnis der Theorie ist die Proportionalität der Verbreiterung irgendeiner Linie und ihrer Intensität. Zum Schluß (§ 3) sind einige Ergänzungen der Theorie kurz erörtert.

§ 1. Der Fall zweier gleichartiger Atome. In einer bekannten Arbeit* hat Holtsmark gezeigt, daß die anomal große Verbreiterung der Spektrallinien in homogenen Gasen (im Vergleich mit derjenigen, die durch fremde Gasatome bedingt wird) sich vom Standpunkt der klassischen Vorstellung der quasielastisch gebundenen Elektronen als ein Resonanzeffekt erklären läßt.

Betrachtet man nämlich die Gleichungen

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} + m_1 \omega_1^2 x_1 + \alpha x_2 = 0,$$

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} + m_2 \omega_2^2 x_2 + \alpha x_1 = 0,$$

welche die gekoppelten Schwingungen von zwei linearen Oszillatoren bestimmen, so erhält man mit dem üblichen Ansatz $x_1 = c_1 e^{i\omega t}$, $x_2 = c_2 e^{i\omega t}$ die folgende Säkulargleichung für die Frequenz der beiden Normalschwingungen

$$\begin{vmatrix} \omega_1^2 - \omega^2, & \frac{\alpha}{m} \\ \frac{\alpha}{m}, & \omega_2^2 - \omega^2 \end{vmatrix} = 0,$$

d. h.

$$\omega^2 = \frac{1}{2}\left(\omega_1^2 + \omega_2^2 \pm \sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + 4\left(\frac{\alpha}{m}\right)^2}\right).$$

* ZS. f. Phys. **34**. 722, 1925.

Dies gibt bei $|\omega_1^2 - \omega_2^2| > \frac{\alpha}{m}$ (Fehlen der Resonanz, schwache Kopplung)

$$\omega^2 - \omega_{1,2}^2 = \pm \frac{\alpha^2}{m^2 (\omega_1^2 - \omega_2^2)},$$

d. h. eine Frequenzverschiebung zweiter Ordnung in dem Kopplungskoeffizienten α. Im Resonanzfall $\omega_1 = \omega_2 = \omega_0$ erhält man dagegen

$$\omega^2 - \omega_0^2 = \pm \frac{\alpha}{m} \tag{1}$$

oder

$$\omega - \omega_0 \simeq \pm \frac{\alpha}{2 \omega_0 m}, \tag{1a}$$

d. h. eine viel größere Frequenzverschiebung erster Ordnung in α*.

Diese Überlegung, welche die Grundlage der Holtsmarkschen Theorie bildet, kann leicht im Sinne der Quantenmechanik umgeformt werden, und zwar nicht nur für Oszillatoren, sondern für beliebige Atome, deren Wechselwirkung sich durch die Störungsfunktion $H' = \alpha x_1 x_2$ darstellen läßt**. Sind die beiden Atome voneinander verschieden und befinden sie sich in stationären Zuständen mit den Eigenfunktionen $\psi_1(1)$, $\psi_2(2)$ und den Energien W_1, W_2, so kann man den stätionären Zustand des von ihnen gebildeten Systems in nullter Annäherung durch das Produkt $\psi(1,2) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2)$ darstellen. Dementsprechend erhält man für die Zusatzenergie in erster Näherung

$$W' = \int\int H' |\psi|^2 \, d V_1 \, d V_2 = \alpha \int x_1 |\psi_1(1)|^2 \, d V_1 \cdot \int x_2 |\psi_2(2)|^2 \, d V_2,$$

wo dV_1, dV_2 die Volumenelemente des Koordinatenraumes der betreffenden Atome bedeuten. Sofern die Mittelwerte der Kordinaten x für die ungestörte Bewegung verschwinden — was praktisch immer der Fall ist — muß die Zusatzenergie in erster Näherung ebenfalls verschwinden und sich folglich als eine Größe zweiter (oder höherer) Ordnung in α darstellen.

Sind dagegen die beiden Atome identisch, so muß man zwei Fälle unterscheiden, je nachdem sie sich in demselben stationären Zustand (I) oder in verschiedenen stationären Zuständen (I, II) befinden. Im ersten Falle erhält man wie früher $\psi(x_1, x_2) = \psi_1(1) \psi_{II}(2)$ und $W' = 0$. Im zweiten Falle hat man zwei verschiedene Kombinationszustände zu unterscheiden, $\psi_1 = \psi_1(1) \psi_{II}(2)$ und $\psi_2 = \psi_1(2) \psi_{II}(1)$, die sich auseinander

* Vgl. F. Rasetti, Rend. Aca. Lincei 7, 561, 1928.

** Diese Störungsfunktion entspricht einer Dipolwechselwirkung.

durch Vertauschung der beiden Atome (als Ganze) ergeben. Diese Kombinationszustände, die derselben Energie $W^0 = W_I + W_{II}$ (in nullter Ordnung) entsprechen, sind nicht stationär. Sie lassen sich aber bekanntlich zu zwei stationären Zuständen vereinigen — dem symmetrischen $\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2)$ und dem antisymmetrischen $\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2)$ Die entsprechenden Zusatzenergien sind in erster Näherung durch die Formel $W' = \int\int H' |\sigma|^2 \, d\,V_1 \, d\,V_2$ gegeben. Man erhält also mit Rücksicht auf $\int\int H' |\psi_I(1)|^2 |\psi_{II}(2)|^2 \, d\,V_1 \, d\,V_2 = 0$

$$W' = \pm \alpha \int\int x_1 x_2 \, \psi_I(1) \, \psi_{II}(2) \, \psi_I^*(2) \, \psi_{II}^*(1) \, d\,V_1 \, d\,V_2,$$

d. h.

$$W' = \pm \alpha \, |x(\mathrm{I}, \mathrm{II})|^2, \tag{2}$$

wo

$$x(\mathrm{I}, \mathrm{II}) = \int x_1 \, \psi_I(1) \, \psi_{II}^*(1) \, d\,V_1, \tag{2a}$$

das Matrixelement der Koordinate x bedeutet, das dem Übergang I → II des ersten oder des zweiten Atoms entspricht.

Die Frequenz der Spektrallinie, welche bei einem Übergang des von den beiden Atomen gebildeten Systems (1, 2) aus dem „angeregten" Zustand (I, II) in den „normalen" (I, I) ausgestrahlt wird, ist folglich relativ zur ungestörten Frequenz $\nu_{II,I} = \frac{W_{II} - W_I}{h}$ um den Betrag

$$\nu' = \pm \frac{\alpha}{h} |x(\mathrm{I}, \mathrm{II})|^2 \tag{2b}$$

verschoben.

Diese Formel ist von derselben Gestalt wie die klassische Formel (1 a). Führt man dort statt ω und ω_0 die Frequenzen $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ und $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ ein, so sieht man, daß der quantentheoretischen Größe $\frac{1}{h} |x(\mathrm{I}, \mathrm{II})|^2$ die klassische $\frac{1}{8\pi^2 \nu_0 m}$ korrespondiert. Durch Gleichsetzen erhält man mit $\nu_0 \cong 10^{15}$ und $m = 9 \cdot 10^{-28}$ (Elektronenmasse) $|x(\mathrm{I}, \mathrm{II})| \lesssim 10^{-8}$ cm. Dies Resultat stimmt der Größenordnung nach mit dem Ergebnis der exakten Formel (2 a) für die Hauptübergänge im wasserstoffähnlichen Atom überein.

Wir können also behaupten, daß im betrachteten Falle die Austauschentartung (oder Austauschresonanz) zwischen den beiden Atomen nichts

anderes als das quantentheoretische Analogon des klassischen Resonanzeffekts darstellt*.

Es sei darauf hingewiesen, daß die „Resonanzverschiebung" der Linie I → II, oder genauer (I, I) → (I, II), nach (2b) der Intensität dieser Linie, d. h. der Wahrscheinlichkeit des Übergangs I → II (oder II → I) im isolierten Strom proportional ist. Solche Zustände II, die mit I nicht oder schwach kombinieren (wie z. B. die metastabilen Zustände) werden durch das Vorhandensein eines Atoms im Zustand I gar nicht oder fast gar nicht verschoben.

Man muß ferner den Umstand beachten, daß in Wirklichkeit nur der symmetrische Zustand (I, II) mit (I, I) kombinieren kann (vgl. unten, § 2). Man erhält also trotz der Verdopplung des Energieniveaus (I, II) tatsächlich nur eine einzige um $\nu' = \frac{\alpha}{h}|x(\mathrm{I,II})|^2$ verschobene Spektrallinie statt zweier Spektrallinien, wie es aus der klassischen Theorie folgen würde.

Dieser Umstand läßt sich experimentell nicht beobachten, schon aus dem Grunde, weil der Kopplungskoeffizient α ebensogut positive wie auch negative Werte annehmen kann. Setzt man mit Holtsmark

$$\alpha = \frac{e^2}{r^3}(1 - 3\cos^2\Theta), \tag{3}$$

wo e die Elektronenladung, r den als fest gedachten Abstand zwischen den beiden Atomen und Θ den Winkel zwischen r und x bedeuten, so erhält man für den quadratischen Mittelwert von ν', mit Rücksicht auf $\overline{(1 - 3\cos^2\Theta)^2} = 1 - \overline{6\cos^2\Theta} + \overline{9\cos^4\Theta} = 1 - 2 + \frac{9}{5} = \frac{4}{5}$:

$$\sqrt{\overline{\nu'^2}} = \frac{2}{\sqrt{5}}\frac{e^2}{r^3}\frac{|x(\mathrm{I,II})|^2}{h}. \tag{3a}$$

Es sei bemerkt, daß der Holtsmarksche Ansatz für die Störungsfunktion $\alpha x_1 x_2$ zu speziell ist. Die beiden Atome werden hier als zwei Dipole mit parallelen (festen) Schwingungsachsen behandelt. Die wechselseitige Energie von zwei Dipolen mit beliebig gerichteten elektrischen Momenten $\vec{p}_1$ und $\vec{p}_2$ drückt sich bekanntlich durch die Formel

$$U = \frac{1}{r^3}[(\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2) - 3(\vec{p}_1 \cdot \vec{r}_0)(\vec{p}_2 \cdot \vec{r}_0)] \tag{4}$$

* Es ist leicht zu sehen, daß im Spezialfall von zwei linearen harmonischen Oszillatoren die quantentheoretische Formel (26) mit der klassischen (1a) genau übereinstimmt.

aus, wo $\vec{r}_0$ der die Richtung von r bestimmende Einheitsvektor ist. Dementsprechend erhält man statt (2)

$$W' = \pm \frac{1}{r^3} [\vec{p}_1 (\mathrm{I, II}) \cdot \vec{p}_2 (\mathrm{II, I}) - 3 (\vec{p}_1 (\mathrm{I, II}) \cdot \vec{r}_0) \cdot (\vec{p}_2 (\mathrm{II, I}) \cdot \vec{r}_0)]$$

oder nach Einführung der betreffenden Winkel

$$W' = \pm \frac{1}{r^3} |\vec{p} (\mathrm{I, II})|^2 (\cos \Theta_{12} - 3 \cos \Theta_1 \cdot \cos \Theta_2). \tag{5}$$

Es folgt daraus wegen $\cos \Theta_{12} = \cos \Theta_1 \cos \Theta_2 + \sin \Theta_1 \sin \Theta_2 \cos \varphi$ (φ = Winkel zwischen den Ebenen $(\vec{p}_1, \vec{r})$ und $(\vec{p}_2, \vec{r})$), wenn alle Orientierungen von $\vec{p}_1$ und $\vec{p}_2$ als gleichwahrscheinlich angenommen sind:

$$\sqrt{\overline{\nu'^2}} = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{1}{r^3} \frac{|\vec{p} (\mathrm{I, II})|^2}{h}}. \tag{5a}$$

§ 2. Der Fall beliebig vieler gleichartiger Atome. Wir kehren nun zum Holtsmarkschen Ansatz zurück und denken uns ein System von n festgehaltenen Atomen mit der wechselseitigen Energie (Störungsfunktion)

$$\left.\begin{aligned} H' &= \sum_{k<l} a_{kl} x_k x_l, \\ a_{kl} &= \frac{e^2}{r_{kl}^3} (1 - 3 \cos^2 \Theta_{kl}). \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Wir wollen dabei zwei Zustände dieses Systems betrachten, den „normalen“ $(n\,\mathrm{I})$, wo alle n Atome sich im Zustand I befinden, und den „angeregten“ $((n-1)\,\mathrm{I, II})$, wo sich $(n-1)$ Atome im Zustand I und ein einziges Atom im Zustand II befinden. Unter gewöhnlichen Verhältnissen (nicht zu hohe Temperatur oder Intensität des einfallenden Lichtes) müssen diese beiden Fälle praktisch allein vorkommen.

Im ersten Falle findet ebenso wie im oben betrachteten Falle zweier Atome keine Austauschentartung statt und die Gesamtenergie W bleibt in erster Annäherung unverschoben.

Im zweiten Falle ergibt sich eine n-fache Austauschentartung, die durch die folgenden n Funktionen charakterisiert wird:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= \psi_{\mathrm{II}} (1)\, \psi_{\mathrm{I}} (2) \ldots \psi_{\mathrm{I}} (n), \\ \psi_2 &= \psi_{\mathrm{I}} (1)\, \psi_{\mathrm{II}} (2)\, \psi_{\mathrm{I}} (3) \ldots \psi_{\mathrm{I}} (n), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \psi_r &= \psi_{\mathrm{I}} (1)\, \psi_{\mathrm{I}} (2) \ldots \psi_{\mathrm{I}} (n-1)\, \psi_{\mathrm{II}} (n) \end{aligned}\right\} \tag{6a}$$

Da die Störungsfunktion (6) in bezug auf die verschiedenen Atome im allgemeinen nicht symmetrisch ist, müssen wir zur Bestimmung der resultierenden Termaufspaltung die allgemeine Theorie der Resonanzentartung anwenden.

Wir setzen also für die Eigenfunktionen des gestörten Systems

$$\sigma = \sum \gamma_k \psi_k \tag{7}$$

und bestimmen die Koeffizienten γ_k als die normierten Lösungen der Gleichungen

$$\sum_l H'_{kl} \gamma_l = W' \gamma_k. \tag{7a}$$

Die Eigenwerte der Störungsenergie W' $(= W'_r)$ ergeben sich dabei aus der entsprechenden Säkulargleichung.

Es bedeuten hier H'_{kl} die Matrixelemente der Störungsfunktion in bezug auf die Funktionen ψ_k und ψ_l. Mit Rücksicht auf (6) erhalten wir

$$H'_{kl} = \sum_{k'<l'} \alpha_{k'l'} \int \cdots \int x_{k'} x_{l'} \psi_k \psi_l \, d V_1 \ldots d V_n$$

oder gemäß (6a)

$$H'_{kl} = \alpha_{kl} |x(\mathrm{I}, \mathrm{II})|^2. \tag{7b}$$

Die Gleichungen (7a) reduzieren sich folglich auf dieselbe Gestalt, wie die klassischen Schwingungsgleichungen der Holtsmarkschen Theorie

$$(\omega^2 - \omega_0^2) x_k = \frac{1}{m} \sum_l \alpha_{kl} x_l,$$

wobei wie früher (im Falle zweier Atome) die klassische Größe $\frac{1}{8 \pi^2 m \nu_0}$ durch die quantentheoretische $\frac{1}{h} |x(\mathrm{I}, \mathrm{II})|^2$ zu ersetzen ist*.

---

* Es ist interessant, noch das klassische Problem zu betrachten, das einem komplizierteren Anregungszustand unseres Atomsystems entspricht. Wir nehmen z. B. an, daß sich zwei Atome im Zustand II befinden. Dann erhalten wir statt der n Eigenfunktionen (6a) $\frac{n(n-1)}{2}$ Eigenfunktionen vom Typus

$$\psi_{1,2} = \psi_{\mathrm{II}}(1) \psi_{\mathrm{II}}(2) \psi_{\mathrm{I}}(3) \ldots \psi_{\mathrm{I}}(n) \text{ usw.}$$

Setzt man dementsprechend $\sigma = \sum_{k<k'} \sum \gamma_{k,k'} \psi_{k,k'}$, so bekommt man statt (7a) das Gleichungssystem

$$\sum_{l<l'} H'_{k,k';l,l'} \gamma_{l,l'} = W' \gamma_{k,k'}$$

mit

$$H'_{k,k';l,l'} = \int \cdots \int H' \psi^*_{k,k'} \psi_{l,l'} \, dV_1 \ldots dV_n$$
$$= (\alpha_{kl} + \alpha_{k'l} + \alpha_{kl'} + \alpha_{k'l'}) |x(\mathrm{I}, \mathrm{II})|^2.$$

Durch dasselbe Gleichungssystem wird das klassische Problem der gekoppelten Schwingungen von $\frac{n(n-1)}{2}$ Oszillatoren bestimmt, die man durch paarweise Kombinierung von unseren ursprünglichen Oszillatoren erhalten kann. Der Koppelungskoeffizient zwischen zwei solchen „Doppeloszillatoren" (k, k') und (l, l') ist gleich der Summe $\alpha_{kl} + \alpha_{k'l} + \alpha_{kl'} + \alpha_{k'l'}$.

In seiner Arbeit erhält Holtsmark unter der Voraussetzung, daß alle Lagen der Atome gleich wahrscheinlich sind, den folgenden Ausdruck für den quadratischen Mittelwert der Frequenzverschiebung

$$\sqrt{(\Delta\omega)^2} = \sqrt{\frac{4\pi}{15}}\,\frac{e^2}{m\omega_0}\,\frac{\sqrt{\mathfrak{N}}}{r_0^{3/2}},$$

wo $\mathfrak{N} = \frac{n}{V}$ die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit und r_0 ihren kleinsten Abstand voneinander bedeuten.

Diese Formel bestimmt die durch die Resonanzwechselwirkung bedingte Linienverbreiterung.

Die entsprechende quantentheoretische Formel lautet

$$\sqrt{\overline{\nu'^2}} = 4\sqrt{\frac{\pi}{15}}\,\frac{\sqrt{\mathfrak{N}}}{r_0^{3/2}}\,\frac{e^2\,|x\,(\mathrm{I},\mathrm{II})|^2}{h}. \tag{8}$$

Wenn man für die Störungsfunktion H' den allgemeineren, der Formel (4) entsprechenden Ansatz macht, so erhält man statt (8)

$$\sqrt{\overline{\nu'^2}} = \frac{2}{3}\,\frac{\sqrt{2\pi\,\mathfrak{N}}}{r_0^{3/2}}\,\frac{1}{h}\,|\vec{p}\,(\mathrm{I},\mathrm{II})|^2. \tag{8a}$$

Diese Resultate bedürfen noch einer Revision in der Hinsicht, daß die durch die n Funktionen $\sigma_r = \sum \gamma_{rk}\,\psi_k$ $(r = 1, 2, \ldots, n)$† dargestellten stationären Zustände des Gesamtsystems mit dem „Normalzustand" $\psi_0 = \psi_1(1)\,\psi_1(2)\ldots\psi_1(n)$ nicht gleichmäßig kombinieren. Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs $\sigma_r \rightleftarrows \psi_0$ ist nämlich proportional dem Modulquadrat des entsprechenden Matrixelements des gesamten elektrischen Moments, d. h. der Größe $e\,(x_1 + x_2 + \cdots x_n)$ (oder $\sum \vec{p}_k$). Nun gilt offenbar

$$\begin{aligned}\varepsilon_r &\equiv e\int\cdots\int\Big(\sum_l x_l\Big)\,\sigma_r\,\psi_0^*\,dV_1\ldots dV_n\\ &= e\sum_k\sum_l\int\cdots\int\gamma_{rk}\,x_l\,\psi_k\,\psi_0^*\,dV_1\ldots dV_n,\end{aligned}$$

d. h. nach (6a)

$$\varepsilon_r = e\Big(\sum_k \gamma_{rk}\Big)\,.\,x\,(\mathrm{I},\mathrm{II}). \tag{9}$$

Um den Mittelwert der Frequenzverschiebung $\overline{\nu'}$ zu bestimmen, der einer festen Lage der Atome entspricht, müssen wir die verschiedenen $\nu'_r = \frac{W'_r}{h}$ mit $|\varepsilon_r|^2$ multiplizieren, zueinander addieren und durch die

† Es bedeuten hier γ_{rk} die dem Eigenwert $W' = W'_r$ entsprechenden normierten Lösungen der Gleichungen (7a).

Summe $\sum |\varepsilon_r|^2$ dividieren. Dasselbe bezieht sich auf die Bestimmung des quadratischen Mittelwertes, der offenbar gemäß der Formel

$$\sqrt{\overline{\nu'^2}} = \left(\frac{\sum \nu_r'^2 |\varepsilon_r|^2}{\sum |\varepsilon_r|^2}\right)^{1/2}$$

definiert werden muß.

Zur Ausrechnung dieser Ausdrücke benutzen wir die folgenden aus der Theorie der Hauptachsentransformation der quadratischen Formen bekannten Formeln *

$$\sum_r \gamma_{rk}\gamma_{rl} = \delta_{kl}, \quad \sum_r W_r' \gamma_{rk}\gamma_{rl} = H_{rl}', \quad \sum_r W_r'^2 \gamma_{rk}\gamma_{rl} = \sum_i H_{ki}' H_{il}'$$

($\delta_{kl} = 1$ bei $k = l$ und 0 bei $k \neq l$).

Es gilt also mit der Abkürzung $e^2|x(\mathrm{I},\mathrm{II})|^2 = p^2$:

$$\frac{1}{p^2}\sum_r |\varepsilon_r|^2 = \sum_r \sum_{k,l} \gamma_{rk}\gamma_{rl} = n,$$

$$\frac{1}{p^2}\sum_r |\varepsilon_r|^2 W_r' = \sum_r \sum_{k,l} W_r' \gamma_{rk}\gamma_{rl} = \sum_{k,l} H_{kl}',$$

$$\frac{1}{p^2}\sum_r W_r'^2 |\varepsilon_r|^2 = \sum_r \sum_{k,l} W_r'^2 \gamma_{rk}\gamma_{rl} = \sum_{kli} H_{ki}' H_{il}'.$$

Daraus folgt mit Rücksicht auf (7 b):

$$\overline{\nu'} = \frac{|x(\mathrm{I},\mathrm{II})|^2}{h} \frac{1}{n} \sum_{k,l} \alpha_{kl} \tag{10}$$

und

$$\overline{\nu'^2} = \frac{|x(\mathrm{I},\mathrm{II})|^4}{h^2} \frac{1}{n} \sum_{i,k,l} \alpha_{ki}\alpha_{il}. \tag{10a}$$

Zur Bestimmung der experimentell beobachtbaren Verschiebung und Breite der betrachteten Spektrallinie müssen wir diese Ausdrücke noch über die verschiedenen Lagen aller Atome mitteln. Dies gibt

$$\overline{\overline{\nu'}} = 0$$

und

$$\overline{\overline{\nu'^2}} = \frac{|x(\mathrm{I},\mathrm{II})|^4}{h^2} \frac{1}{n} \sum_{ik} \overline{\alpha_{ki}\alpha_{ik}} = \frac{|x(\mathrm{I},\mathrm{II})|^2}{h^2} (n-1)\, \overline{\alpha_{ik}^2},$$

was, wie leicht zu sehen ist, mit (8) genau übereinstimmt **.

Die verschiedene Kombinationsfähigkeit der n angeregten Zustände mit dem normalen hat also durchschnittlich keinen Einfluß weder auf die Lage noch auf die Breite der betreffenden Linie.

---

* Siehe z. B. Courant-Hilbert, Method. d. math. Phys., S. 14.

** Bei $n \gg 1$.

§ 3. Schlußbemerkungen und Ausblicke. Die dargelegte Theorie ist noch in mehreren Hinsichten unvollständig. Erstens ist die Intensitätsverteilung innerhalb der verbreiterten Linie nicht angegeben. Holtsmark nimmt dafür eine Gaußsche Kurve an, was durch die experimentellen Ergebnisse von Carelli bestätigt zu sein scheint. Eine einwandfreie theoretische Bestimmung der Intensitätsverteilung ist aber ziemlich kompliziert. Die Intensität (für Emission oder Absorption) im Frequenzintervall $d\nu'$ muß offenbar proportional der Summe

$$\sum_{r=1}^{n} |\varepsilon_r|^2 w_r(\nu')$$

sein, wo $w_r(\nu')\,d\nu'$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ν'_r gerade im Intervall $d\nu'$ liegt. Da der Mittelwert von ν'_r gleich Null ist, so läßt sich diese Wahrscheinlichkeit sicher durch den Ausdruck

$$w_r(\nu') = \sqrt{\frac{\pi}{\beta_r}}\, e^{-\beta_r \nu'^2}$$

approximieren. Die n Verteilungsparameter β_r müssen aber im allgemeinen verschiedene Werte haben, die sich nicht ohne weiteres ermitteln lassen. Man erhält also für die Intensitätsverteilung statt einer einfachen Gaußschen Kurve eine Superposition von sehr vielen Kurven dieser Art.

Ferner ist die obige Theorie als approximativ aus dem Grunde anzusehen, weil wir die Koordinaten der Atomschwerpunkte (ξ, η, ζ) als gewisse — beliebig variable — Parameter behandelt haben. In Wirklichkeit aber müssen sie, ebenso wie die „inneren" oder „relativen" Koordinaten (x, y, z), als unabhängige dynamische Variable behandelt werden. Der ungestörte Zustand jedes Atoms wird in diesem Falle durch eine Funktion von der Gestalt

$$\psi(1) = \varphi(x_1, y_1, z_1)\,\chi(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)$$

ausgedrückt, wobei man für den zweiten Faktor den Ansatz

$$\chi = \text{const}\; e^{i(a\xi_1 + b\eta_1 + c\zeta_1)}$$

machen kann.

Die Störungsfunktion H' [die sich als Summe der Ausdrücke vom Typus (4) darstellen läßt] wird jetzt symmetrisch in bezug auf alle Atome — unter der Bedingung selbstverständlich, daß die „inneren" und „äußeren" Koordinaten zweier Atome gleichzeitig zu vertauschen sind*.

* Im Gegensatz zu der London-Heitlerschen Elektronenvertauschung bei festgehaltenen Kernen oder Kernenvertauschung bei festgehaltenen Elektronen.

Wegen der Verschiedenheit der „äußeren" Eigenfunktionen χ für alle oder jedenfalls für manche Atome, hat man es auch bei der Beschränkung auf die oben betrachteten einfachsten inneren Zustände mit einer Austauschentartung von sehr hohem Grade zu tun. Dadurch wird das Problem der Bestimmung der Termaufspaltung sehr kompliziert. Es sei nur bemerkt, daß der „Normalzustand" (im obigen Sinne) auch hier in erster Annäherung ohne Änderung bleibt, während die Aufspaltung des angeregten Zustandes und folglich die Linienverbreiterung proportional der Übergangswahrscheinlichkeit $|\vec{p}\,(\mathrm{I,II})|^2$ ist.

Es sei schließlich darauf hingewiesen, daß die angeführten Betrachtungen sich mit gewissen Modifikationen auf flüssige und feste Körper anwenden lassen. Im letzten Falle hat die Frage nach der Linienverbreiterung ein ganz besonderes Interesse in Verknüpfung mit dem bekannten von J. Becquerel und J. Obreimow gefundenen Temperatureffekt (Auflösung des Absorptionsspektrums in mehr oder minder scharfe Linien im Gebiet tiefer Temperaturen). Diese Frage sowie die Frage nach dem Mechanismus der Lichtabsorption in festen Körpern d. h. der Verwandlung der „inneren" Energie in die „äußere" Wärmeenergie soll in einer nächsten Mitteilung behandelt werden.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut, 8. November 1929.

Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen.

Von **F. Bloch** in Utrecht.

(Eingegangen am 16. November 1929.)

Es wird ein Lösungsverfahren angegeben, das die stationäre Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes für tiefe Temperaturen zu bestimmen gestattet. Für den elektrischen Widerstand erhält man ein T^5-Gesetz.

Vor einiger Zeit* haben wir die Wechselwirkungsprozesse der Leitungselektronen mit dem Kristallgitter untersucht und gezeigt, daß dessen elastische Schwingungen für die Elektronen nicht nur Impuls-, sondern auch Energieänderungen bedingen. Die Frage nach einer Verteilungsfunktion, die unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes und der Gitterschwingungen stationär ist, und mithin nach dem Widerstand, führt dann auf eine lineare Integralgleichung, während man in den Theorien von Lorentz und Houston, wo die Energieänderungen der Elektronen vernachlässigt werden, nur eine gewöhnliche lineare Gleichung für die Verteilungsfunktion zu lösen hat**.

Weit oberhalb der charakteristischen Temperatur Θ des Metalles ließ sich leicht eine Lösung angeben, da sich dort die Energie der Gitterschwingungen durch die Wechselwirkung mit den Elektronen verhältnismäßig nur wenig ändert. Dagegen gelang es uns damals nicht, für $T \ll \Theta$ ein Lösungsverfahren zu finden, und die Vermutung, daß der für

---

* F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928. (Im folgenden mit l. c. bezeichnet.)

** Bei der von W. V. Houston (Phys. Rev. **34**, 279, 1929. Die folgenden Nummern beziehen sich darauf.) kürzlich gegebenen Behandlung der Frage scheinen mir die Energieänderungen der Elektronen nur zum Teil berücksichtigt, indem in die unter deren Vernachlässigung aufgestellte Stationaritätsbedingung der den Energieänderungen Rechnung tragende Faktor (5) eingeführt wird. Die konsequente Behandlung würde auch dort statt auf (9) auf eine Integralgleichung für $\chi(v)$ führen. Immerhin ist es bemerkenswert, daß die richtige Diskussion seiner Gleichung (11) bei hinreichend tiefen Temperaturen ebenfalls allgemein ein T^5-Gesetz für den Widerstand liefert. Dann wird nämlich stets im Nenner des Integrals $4q^2c$ gegen die nur noch sehr kleinen Werte von Q^2, die bei der Integration über Q eine Rolle spielen, überwiegen. Bei der Diskussion der Gleichung (12) scheint dieser Umstand nicht berücksichtigt worden zu sein.

tiefe Temperaturen wesentliche Energieaustausch, zusammen mit der Paulischen Ausschließungsregel das Verschwinden des Widerstandes mit der Temperatur bewirkt, konnte keine strenge quantitative Begründung erfahren. Dies soll hier nachgeholt werden.

Bei der Diskussion der Integralgleichung (82), l. c., für $T \ll \Theta$ glaubten wir versehentlich, die Glieder mit $\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2$ auf der linken Seite vernachlässigen zu dürfen (vgl. S. 598, l. c.). Dies darf aber nicht geschehen, weil sonst die homogene Gleichung, die man erhält, wenn man in (82) die rechte Seite Null setzt, die Lösung $c(\varepsilon) = \text{const}$ und daher, wie man leicht sieht, die inhomogene Gleichung (82) überhaupt keine endliche Lösung hätte. Deshalb darf man nicht, wie in l. c., die Temperaturabhängigkeit der gesuchten Funktion $c(\varepsilon)$ aus der rechten Seite von (82) entnehmen und aus unserem Modell folgt statt eines T^3-, wie wir sehen werden, ein T^5-Gesetz für den Widerstand.

Um eine für tiefe Temperaturen gültige Lösung zu erhalten, benutzen wir eben den vorstehend erwähnten Umstand, daß dann die homogene Gleichung eine angenäherte Lösung hat. Seine physikalische Bedeutung wird klar, wenn man auf Gleichung (77), l. c., zurückgeht, die zur Bestimmung der stationären Verteilungsfunktion

$$f = f_0(E) + \xi \chi(E) \tag{1}$$

dient.

$$c_1\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_{x=0}^{\Theta/T} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{x^3\, dx\, d\varphi}{e^x - 1} \Big\{ \xi \chi(E) \frac{f_0(E + kTx)e^x + f_0(E - kTx)}{f_0(E)}$$

$$- \xi' \left[\chi(E + kTx) \frac{f_0(E)}{f_0(E + kTx)} + \chi(E - kTx) \frac{f_0(E)e^x}{f_0(E - kTx)} \right] \Big\}$$

$$= - c_2 F \xi \frac{\partial f_0}{\partial \varrho}. \tag{2}$$

Links steht die Zahl der infolge der Wechselwirkung mit dem Gitter pro Zeiteinheit aus einem Zustand mit der Energie E austretenden, rechts die der infolge des Feldes F in der x-Richtung eintretenden Elektronen; beide müssen, damit Stationärität besteht, gleich sein. ξ und ϱ sind proportional der x-Komponente bzw. dem Betrag der Geschwindigkeit, f_0 ist die Fermische Verteilungsfunktion, c_1 und c_2 sind Konstante. Für tiefe Temperaturen wird nun nicht nur die Häufigkeit der für die Elektronen möglichen Übergänge im allgemeinen kleiner, sondern sie wird insbesondere nur noch für Übergänge merklich sein, bei denen sich der

Impuls der Elektronen wenig ändert, da die dann in der Hauptsache nur noch mitwirkenden langen elastischen Wellen nach der Interferenzbedingung (60a), l. c., nur zu solchen Übergängen Anlaß geben können. Vernachlässigt man aber die Änderung der x-Komponente des Elektronenimpulses ganz, indem man in (2) ξ statt ξ' setzt oder, was dasselbe bedeutet, in (82) die Glieder mit $\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2$ fortläßt, so kann sich natürlich unter dem Einfluß eines beschleunigenden Feldes keine stationäre Verteilung mehr einstellen.

Wir schreiben daher $\xi' = \xi - X$ und bringen die Glieder mit X auf die rechte Seite:

$$c_1\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_{x=0}^{\Theta/T} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{x^2\, dx\, d\varphi}{e^x - 1}\, \xi \Big\{ \chi(E)\, \frac{f_0(E + kTx)\, e^x + f_0(E - kTx)}{f_0(E)}$$

$$- \chi(E + kTx)\, \frac{f_0(E)}{f_0(E + kTx)} - \chi(E - kTx)\, \frac{f_0(E)\, e^x}{f_0(E - kTx)} \Big\}$$

$$= - c_2 F \xi \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} - c_1\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_{x=0}^{\Theta/T} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{x^2\, dx\, d\varphi}{e^x - 1}\, X \Big\{ \chi(E + kTx)\, \frac{f_0(E)}{f_0(E + kTx)}$$

$$+ \chi(E - kTx)\, \frac{f_0(E)\, e^x}{f_0(E - kTx)} \Big\}. \qquad (3)$$

Setzt man die rechte Seite von (3) Null, so hat die homogene Gleichung die Lösung $\chi_1(E) = \alpha \frac{df_0}{dE}$, wo α eine beliebige Konstante st, und dies bedeutet, daß bei Abwesenheit einer äußeren Störung und solange man nur Prozesse betrachtet, bei denen sich ξ nicht ändert, nicht nur $f_0(E)$, sondern für kleine Werte von α auch

$$f = f_0(E) + \xi \chi_1(E) = f_0(E) + \alpha \xi \frac{df_0}{dE} \simeq f_0(E + \alpha \xi)$$

eine stationäre Verteilung darstellt, da dies für die Zustände mit gleichem ξ, zwischen denen Übergänge stattfinden, lediglich einen konstanten Zusatzterm $\alpha \xi$ in der Energie bedingt.

Zur angenäherten Lösung von (3) setzen wir nun

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 = \alpha \frac{df_0}{dE} + \chi_2 \qquad (4)$$

und zeigen, daß sich die Konstante α so bestimmen läßt, daß $\chi_2 \ll \chi_1$ wird, so daß man in erster Näherung auf der rechten Seite von (3) χ_2 vernachlässigen kann. Man erhält so

$$c_1\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_{x=0}^{\Theta/T} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{x^2\,dx\,d\varphi}{e^x-1}\,\xi\left\{\chi_2(E)\frac{f_0(E+kTx)\,e^x+f_0(E-kTx)}{f_0(E)}\right.$$

$$\left.-\chi_2(E+kTx)\frac{f_0(E)}{f_0(E+kTx)}-\chi_2(E-kTx)\frac{f_0(E)\,e^x}{f_0(E-kTx)}\right\}$$

$$=-c_2F\xi\frac{\partial f_0}{\partial \varrho}-c_1\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int_{x=0}^{\Theta/T}\int_{\varphi=0}^{2\pi}\frac{x^2\,dx\,d\varphi}{e^x-1}\,X\left\{\chi_1(E+kTx)\frac{f_0(E)}{f_0(E+kTx}\right.$$

$$\left.+\chi_1(E-kTx)\frac{f_0(E)\,e^x}{f_0(E-kTx)}\right\}. \qquad (5)$$

Damit (5) eine endliche Lösung χ_2 hat, muß bekanntlich die Lösung der transponierten homogenen Gleichung orthogonal zur rechten Seite sein. Man bestätigt leicht, daß diese Lösbarkeitsbedingung gleichbedeutend ist mit der unmittelbar aus (5) ersichtlichen, daß die rechte Seite, integriert über E von $-\infty$ bis $+\infty$, verschwinden muß, da diese Bedingung für die linke Seite erfüllt ist; sie drückt dort einfach aus, daß unter dem Einfluß von Übergängen, bei denen sich ξ nicht ändert, die Zahl der Elektronen mit festem ξ zeitlich konstant ist. Daß als untere Grenze für E — ∞ statt 0 genommen werden darf, liegt daran, daß die rechte und, wie wir zeigen werden, infolgedessen auch die linke Seite von (5) für kleine Werte von E exponentiell verschwindet. Benutzt man wieder die Abkürzungen (79) und (81), l. c., indem man für c_1 und c_2 in (5) ihre aus (77) folgenden Werte einsetzt, so muß also nach (4) und (5) die bisher noch frei wählbare Konstante α bestimmt werden aus:

$$\frac{P}{Q}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\varepsilon}{(e^{\varepsilon}+1)\,(e^{-\varepsilon}+1)}$$

$$+\alpha\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int_{-\infty}^{+\infty}d\varepsilon\int_{x=0}^{\Theta/T}\frac{x^2\,dx}{e^x-1}\left\{\left[\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2x^2-\gamma\frac{T}{\Theta}x\right]\frac{1}{(e^{\varepsilon}+1)\,(e^{-(\varepsilon+x)}+1)}\right.$$

$$\left.+\left[\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2x^2+\gamma\frac{T}{\Theta}x\right]\frac{e^x}{(e^{\varepsilon}+1)\,(e^{-\varepsilon+x}+1)}\right\}=0. \qquad (6)$$

Die Ausdrücke in den eckigen Klammern rühren von der Integration über φ her: es ist nämlich (vgl. Fig. 1, l. c.)

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} X\,d\varphi = 2\pi R\cdot\cos\delta\cdot\frac{\xi}{\varrho} = \pi\xi\,\frac{R^2+\varrho^2-\varrho'^2}{\varrho^2}.$$

Wegen der Interferenzbedingung (60a) ist (siehe l. c. S. 592 oben)

$$R^2 = \frac{4\pi^2 a^2}{v^2}v^2 = \left(\frac{2\pi a k\Theta}{hv}\right)^2\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 x^2$$

und wegen der Energiebedingung (62a)

$$\varrho^2-\varrho'^2 = \mp\frac{hv}{\omega} = \mp\left(\frac{k\Theta}{\omega}\right)\frac{T}{\Theta}\,x,$$

wobei das obere Zeichen für die Prozesse mit Energieaufnahme, das untere für die mit Abgabe gilt. Dies liefert die eckigen Klammern in (6), wenn

$$\gamma = \frac{1}{\omega k\Theta}\left(\frac{hv}{2\pi a}\right)^2$$

gesetzt wird*. Die Integration über ε kann in (6) leicht ausgeführt werden und liefert:

$$\frac{P}{Q}+2\alpha\left(\frac{T}{\Theta}\right)^5\int_{x=0}^{\Theta/T}\frac{x^4}{e^x-1}\cdot\frac{-x}{e^{-x}-1}\,dx = 0.$$

Die Glieder mit γ verschwinden.

Für $T\ll\Theta$ begeht man einen kleinen Fehler, wenn man über x von 0 bis ∞ integriert. Man findet so

$$\alpha = -\frac{P}{2Q}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^5\frac{1}{\Gamma(6)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^5}} \simeq -\frac{P}{250\,Q}\cdot\left(\frac{\Theta}{T}\right)^5. \qquad (7)$$

Setzt man mit diesem Wert von α in (5) $\chi_1 = \alpha\,\frac{df_0}{dE}$, so wird man nun für $\chi_2(E)$ eine endliche Lösung erhalten, deren Größenordnung aus der rechten Seite entnommen werden kann, nachdem man beide Seiten mit $\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3$ multipliziert hat. $\int_{\varphi=0}^{2\pi} X\,d\varphi$ liefert wie in (6) rechts Ausdrücke

* In l. c. wurde bei der Berechnung von $\int X\,d\varphi$ so verfahren (S. 591 unten), als ob im $\xi\eta\zeta$-Raum die Übergänge sich auf einer Kugel um 0 vollziehen würden. Das würde eine Vernachlässigung der Glieder mit γ bedeuten, die bei sehr tiefen Temperaturen ($\gamma\sim 10^{-2}$) nicht gerechtfertigt erscheint. Indessen heben sich in (6) diese Glieder bei der Integration über ε gerade gegenseitig auf.

der Form $\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \pm \gamma \frac{T}{\Theta}$, die das Größenverhältnis von χ_1 und χ_2 bestimmen. Während χ_1 mit abnehmender Temperatur wie T^{-5} wächst, wächst χ_2 mit T^{-3}, bzw. für $\frac{T}{\Theta} \leqslant \gamma \sim 10^{-2}$ mit T^{-4}. Über den angenäherten Verlauf der Funktion χ_2 gilt dasselbe, was in l. c., S. 597, von χ gezeigt wurde, insbesondere, daß sie für $|\varepsilon| \gg 1$ exponentiell verschwinden muß, so daß auch bei tiefen Temperaturen nur die Elektronen, deren Energie an der Abfallstelle der Fermikurve liegen, beim Leitungsvorgang mitwirken.

Sieht man von der durch χ_2 bedingten feineren Verteilung ab, so erhält man also als Verteilungsfunktion der Elektronen nach (1), (4) und (7)

$$\text{für } T \ll \Theta \quad f = f_0 - \xi \cdot \frac{P}{250\, Q} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^5 \frac{d f_0}{d E}, \tag{9a}$$

während nach l. c., S. 594 Mitte,

$$\text{für } T \gg \Theta \quad f = f_0 - \xi \cdot \frac{2\, P}{Q} \frac{\Theta}{T} \cdot \frac{d f_0}{d E} \tag{9b}$$

ist.

In diesen beiden Grenzfällen erfährt also durch die Anwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes die Verteilungsfunktion eine Änderung, die proportional $\xi \frac{d f_0}{d E}$ ist, während sie sich im Übergangsgebiet in komplizierterer Weise verändert. Aus (9a) erhält man nun ebenso wie in l. c. (85) aus (9b) für die Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{J}{F} = \frac{(6\pi^2 \varkappa)^2}{360\, \pi^5} \frac{e^2\, d\, \tau\, \omega\, v\, a^2\, \mu^2}{m\, C^2\, h} \left(\frac{h\, v}{a\, k\, \Theta}\right)^5 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^5. \tag{10}$$

Was die quantitative Gültigkeit eines T^5-Gesetzes für den Widerstand betrifft, geben wir hier zum Vergleich die nach einer Formel

$$r = \lambda_1 T^5 \tag{11a}$$

berechneten Widerstandswerte mit den beobachteten bei Gold für einige tiefe Temperaturen* ($\Theta = 190$). Die Konstante λ_1 ist so gewählt, daß (11a) die Meßergebnisse möglichst gut wiedergibt:

T	11,1	12,1	14,3	18,0	20,4	57,8
$r_{\text{ber.}}$	0,000 39	0,000 55	0,001 34	0,0040	0,0067	0,1390
$r_{\text{beob.}}$	0,000 43	0,000 61	0,001 50	0,0036	0,0060	0,1315

* Vgl. Handb. d. Phys. XIII, S. 21. Die Angabe für $T = 4{,}2$ ist wegen ihrer Unsicherheit weggelassen.

Verwendet man statt (11 a) das von Grüneisen geforderte T^4-Gesetz, so erhält man Abweichungen derselben Größenordnung von den Meßergebnissen, so daß man aus diesen nicht wohl zugunsten des einen oder anderen wird entscheiden können. — Aus unseren Formeln (9a und 9b) erhält man auch eine quantitative Aussage über das Verhältnis der Widerstände bei hohen und tiefen Temperaturen. Setzt man nämlich für $T \gg \Theta$

$$r = \lambda_2 . T, \tag{11 b}$$

so muß nach (9a und 9b) gelten:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{2\Theta}{\frac{\Theta^5}{250}} = \frac{500}{\Theta^4}.$$

Berechnet man sich aus diesem experimentell bekannten Verhältnis die charakteristische Temperatur Θ, so erhält man z. B. für Gold $\Theta = 175$ statt $\Theta = 190$. Die Abweichung von ungefähr 10 % liegt durchaus innerhalb der durch unsere vereinfachenden Annahmen bedingten Fehlergrenze.

Utrecht, Phys. Laboratorium, 12. November 1929.

Über Ausmessung ultramikroskopischer Strichgitter.

Von **J. Th. Groosmuller** und **C. Lakeman** in Amsterdam.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1929.)

Es wird eine Methode beschrieben, welche gestattet, mittels einer Moirébildung ultramikroskopische Strichgitter abzuzählen und auszumessen.

Bekanntlich treten bei Überlagerung von zwei Gittern Interferenzen auf, eine sogenannte Moiréerscheinung, die eine Struktur zeigen, welche nicht mit der wirklichen Struktur des beobachteten Gegenstandes übereinstimmt*. Im allgemeinen treten solche Erscheinungen auf, wenn fremde Gebilde das Gitter überlagern; man kann in einem besonderen Falle diese Interferenzerscheinung benutzen, um in einer ultramikroskopischen Querstreifung die Elemente abzuzählen und auszumessen.

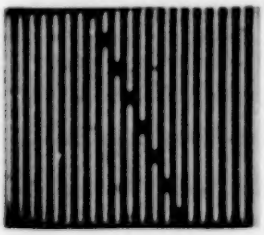


Fig. 1.

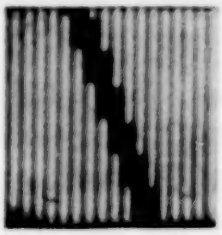


Fig. 2.

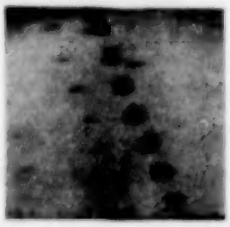


Fig. 3.

Wenn man über einem mikroskopischen Gitter als fremdes Gebilde einen geraden Draht spannt, welcher schief zu den Strichen des Gitters verläuft, so tritt eine Moirébildung auf, deren Gestalt in Fig. 1 und 2 photographiert worden ist. Es entsteht eine treppenartige Erscheinung, die verschieden aussieht, je nachdem man einen Draht benutzt, der dünner oder dicker ist als die Gitterkonstante. In Fig. 1 war ein dünner Draht über dem Gitter ausgespannt worden und die Treppen sind voneinander getrennt, während in Fig. 2 ein Draht von großer Dicke benutzt worden ist. In beiden Fällen waren die durchlässigen Elemente des Gitters schmal gegen die dunklen Striche; dies geht nicht aus den Figuren hervor, da nahe der Grenze des Auflösungsvermögens keine objektähnliche Abbildung entsteht**.

---

* H. Siedentopf, ZS. f. Phys. **50**, 297, Fig. 4, 1928; C. Lakeman und J. Th. Groosmuller, ebenda **53**, 628, Fig. 25 und 26, 1929.

** C. Lakeman und J. Th. Groosmuller, l. c. Fig. 7, 8, 9, 12 und 13.

Man macht nun das gleiche Gitter „ultramikroskopisch", indem man vor dem Beobachtungsobjektiv einen Spalt von passender Breite stellt, so daß man nur eine gleichmäßig beleuchtete Fläche sieht. An den Stellen, wo der Draht die Gitterelemente kreuzt, bleiben die viereckigen Treppen genau in der gleichen Anzahl bestehen, wie Fig. 3 zeigt. Man kann also auf einer bestimmten Länge abzählen, wieviel Elemente sich auf dem Gitter befinden.

Beim mikroskopischen Präparat wird es jedoch sehr schwierig sein, einen dünnen Draht über den beobachteten Gegenstand, z. B. eine Diatomee,

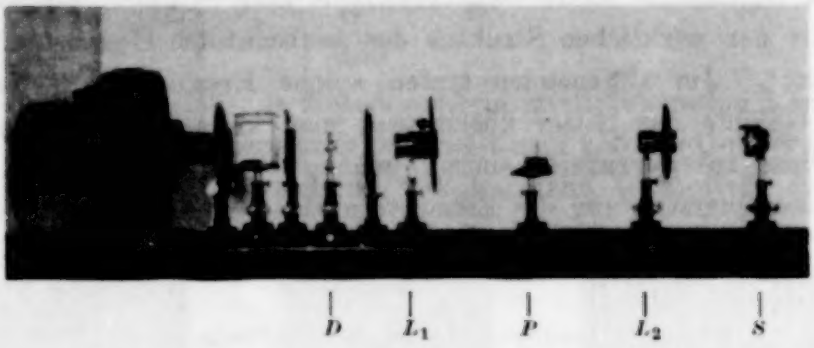


Fig. 4.

zu spannen. Man braucht das aber nicht zu machen, indem man statt des Drahtes selbst sein Bild mit dem Gitter zusammenfallen läßt. Man hat dann den großen Vorteil, bequem mit dem Draht manipulieren zu können; auch kann seine Dicke beträchtlich größer sein. Wenn man von diesem Draht eine verkleinerte Abbildung erzeugt, ist man in der vorteilhaften Lage, wie in Fig. 1 verdeutlicht ist, daß die Elemente sehr leicht abgezählt werden können. Man benutzt dann das Mikroskop in horizontaler Lage und braucht ein vorzüglich korrigiertes System, um den Draht in der Objektebene abzubilden. Am besten sorgt man dafür, daß dieses Abbildungssystem in zwei Richtungen verschoben werden kann, wie es beim Spaltultramikroskop mit dem den Spalt abbildenden Objektiv der Fall ist.

In Fig. 4 ist eine Demonstrationsanordnung angegeben, mit welcher die Erscheinung einem großen Kreis vorgeführt werden kann. In D befindet sich der Draht, der mit der Linse L_1 auf dem Objekt P abgebildet wird. Die Linse L_2 erzeugt dann die Moiréfigur auf dem Projektionsschirm; mittels des Spaltes S kann man das Objekt „ultramikroskopisch" machen.

Die Abbildungen in Fig. 5, 6 und 7 sind mittels der von uns beschriebenen Fernrohranordnung* erhalten worden. Sechs Drähte verschiedener Dicke befinden sich über dem Gitter. In Fig. 6 hatte der

Fig. 5.

Fig. 6.

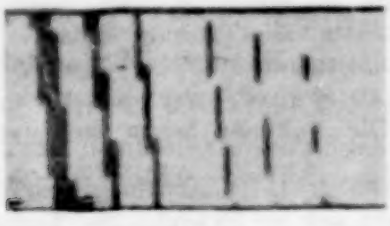


Fig. 7.

Spalt vor dem Beobachtungsobjektiv eine solche Breite, daß eben das Gitter nicht mehr aufgelöst wurde; die Abbildung in Fig. 7 ist bei sehr engem Spalt photographiert worden; die Erscheinung bleibt aber noch deutlich sichtbar.

Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

---

* C. Lakeman und J. Th. Groosmuller, Physica 8, 305, 1928.

Das Bandenspektrum des Lithiumhydrids.

Von **Gisaburo Nakamura,** zurzeit in Jena.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1929.)

Im Ultraviolett erscheint in Lithiumdampf, der in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt wird, ein neues Absorptionsspektrum vom Charakter eines Viellinienspektrums. Ein großer Teil der Absorptionslinien fällt zusammen mit den von W. Watson erhaltenen Emissionslinien, doch ist das Absorptionsspektrum viel einfacher. Als Träger kommt nur das Li–H-Molekül in Frage, und zwar gehört das System zu einem Übergang $^1\Sigma - {}^1\Sigma$, der als stärkster von Hund vorhergesagt ist. Die Einzelbanden bestehen aus je einem P- und einem R-Zweig, die nach Rot abschattiert sind. Die Linien sind streng einfach. Die Analyse ergibt als Trägheitsmoment des Normalzustandes $3{,}7 \cdot 10^{-40}$ g cm^2, als Trägheitsmoment des angeregten Moleküls $9{,}3 \cdot 10^{-40}$ g cm^2, was den Kernabständen $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ und $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm entspricht. Die Nullinien lassen sich darstellen durch die Formel

$$\nu = 25\,906{,}5 + n' (296{,}8 + 9{,}61\, n' - 0{,}318\, n'^2) - n'' (1383{,}4 - 22{,}73\, n'').$$

Die Dissoziationsarbeit ergibt sich zu 59 kcal. Der Zerfall des normalen Moleküls erfolgt in ein Li- und in ein H-Atom im Grundzustand, der des angeregten in ein angeregtes ($2\,^2P$)-Li-Atom und ein normales H-Atom in Übereinstimmung mit der Theorie.

Einleitung. Die Untersuchung des Bandenspektrums des Lithiumhydrids erscheint von besonderem Interesse, da dieses Molekül dieselbe Elektronenzahl besitzt wie die Systeme He_2, BeH^+ und Be, deren Elektronenterme weitgehend bekannt sind.

In einer früheren Mitteilung* war das Ergebnis einer mit Hilfe des Absorptionsspektrums erreichten teilweisen Analyse des Bandenspektrums veröffentlicht worden. Das Bandenspektrum besteht aus nach Rot abschattierten Bandengruppen. Die Einzelbanden bestehen nur aus einem P- und R-Zweig, deren Linien einfach sind. Dies entspricht der von Hund** theoretisch vorhergesagten Hauptkombination.

Diese Struktur ist ähnlich dem Spektrum des isoelektronischen BeH^+***.

Inzwischen konnte die Analyse des Spektrums vervollständigt werden; ferner wurde eine Reihe neuer Ergebnisse gefunden, über die im folgenden berichtet werden soll.

---

* G. Nakamura, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 80, 1929.
** F. Hund, ZS. f. Phys. **51**, 759, 1928.
*** W. Watson, Phys. Rev. **32**, 600, 1929; **34**, 372, 1929.

Ausführung der Versuche. Das Bandenspektrum wurde hauptsächlich mit dem Gitter des Physikalischen Instituts der Universität Jena aufgenommen. Das Hilgergitter von 3 m Radius ist nach Paschen aufgestellt und gibt in zweiter Ordnung eine Dispersion von 0,43 mm pro Å.-E.

Als Lichtquelle diente für Emission ein Lithiumbogen, der in Wasserstoff von 3 bis 8 cm Druck brannte. Die Kathode bestand aus einer Kohle oder einem Eisenstift, die etwa 3 cm tief ausgebohrt und mit metallischem Lithium gefüllt waren. Die angelegte Spannung betrug gewöhnlich 440 Volt, der Strom 0,8 bis 1,5 Amp.

Die Emissionsaufnahmen wurden ergänzt durch Absorptionsspektren, welche eine Auswahl unter der ungeheuren Linienzahl des Emissionsspektrums gaben. Zu diesem Zwecke wurde Lithiumhydrid in einem nahtlosen Stahlrohr, das mit Wasserstoff gefüllt und mit Quarzfenstern geschlossen war, kräftig erhitzt. Das Rohr wurde zunächst gut evakuiert, mit Wasserstoff gefüllt und dann elektrisch angeheizt. Bei etwa 650° beginnt das Li-Metall, Wasserstoff zu Li H zu binden. Es wurde nun so lange Wasserstoff langsam zugeleitet, bis der Umsatz vollständig war. Das Rohr wurde dann abgekühlt und der überschüssige Wasserstoff abgepumpt. Das Lithiumhydrid wurde hierauf von neuem auf verschieden hohe Temperaturen gebracht und gab das Absorptionsspektrum gegen das kontinuierliche Spektrum einer Nitralampe. Die Aufnahmen wurden sowohl bei verschiedener Temperatur (600 bis 900° C) als bei verschiedener Schichtdicke (50 bis 160 cm) gemacht.

Mit der oben erwähnten Lampe ergab sich ein starkes Emissionsspektrum in der Gegend von 320 bis 500 mμ. Das Absorptionsspektrum erstreckt sich von 300 bis 450 mμ; es ist in seinem Bau viel einfacher als das Emissionsspektrum, doch ist es noch immer reichlich verwickelt infolge seines enormen Linienreichtums. In der gemeinsamen Gegend decken sich alle Absorptionslinien mit Linien des Emissionsspektrums. Der Träger des Bandenspektrums ist zweifellos das Molekül Li H, denn es erscheint nur, wenn Li-Dampf in Wasserstoff bei hoher Temperatur vorhanden ist. Fig. 1 gibt einige vergrößerte Ausschnitte aus dem Bandenspektrum wieder. An ihr lassen sich die Schwierigkeiten, die einer Ordnung entgegenstehen, ermessen. Ihre Überwindung gelang mit Hilfe des viel einfacheren Absorptionsspektrums.

Meßergebnisse und Aufbau des Bandenspektrums. Die Bandenlinien wurden zwischen 307 und 436 mμ auf $^2/_{100}$ Å.-E. genau ausgemessen. Es konnten praktisch das ganze Absorptionsspektrum und fast

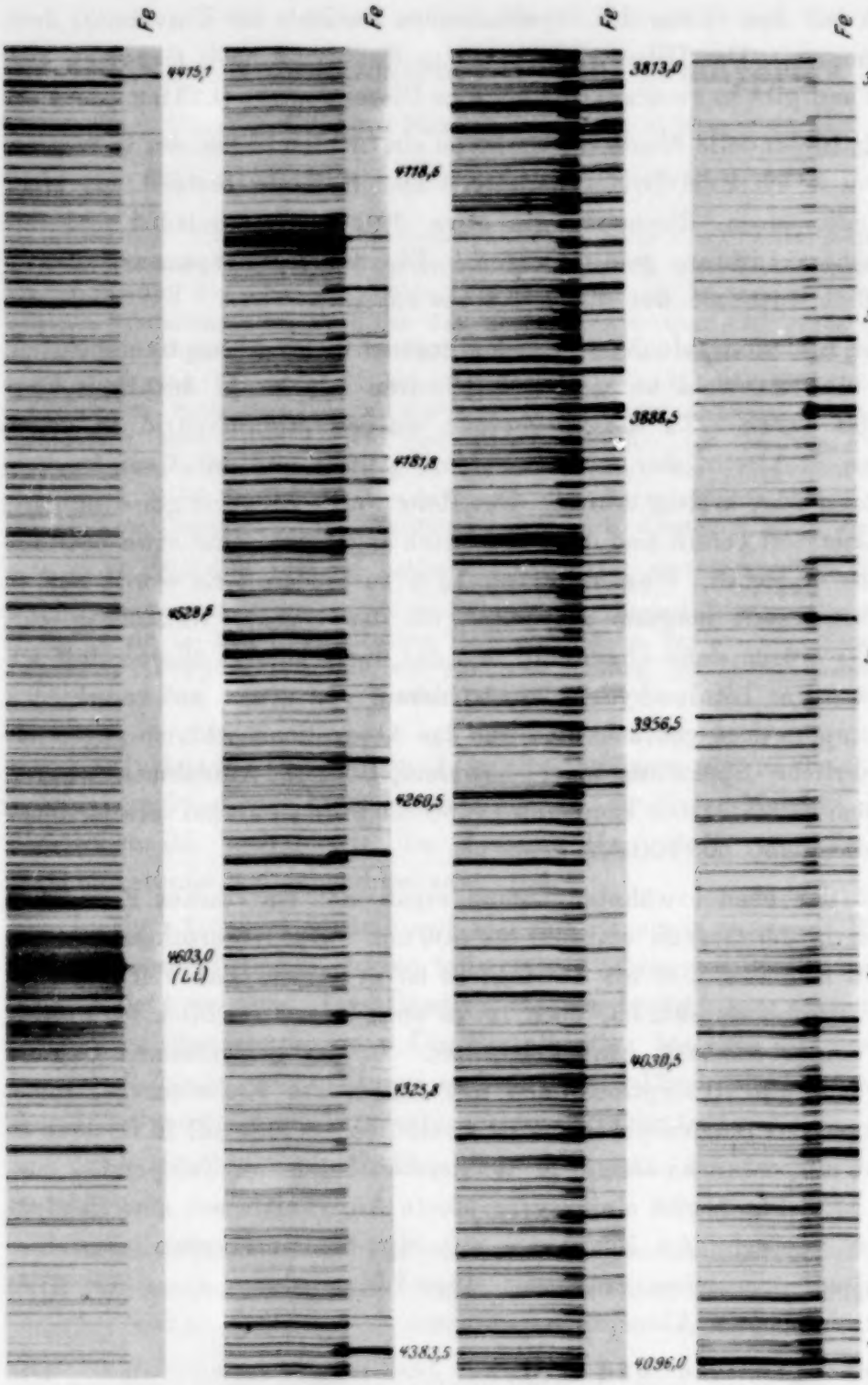


Fig. 1. Ausschnitt aus dem Bandenspektrum des Li H.

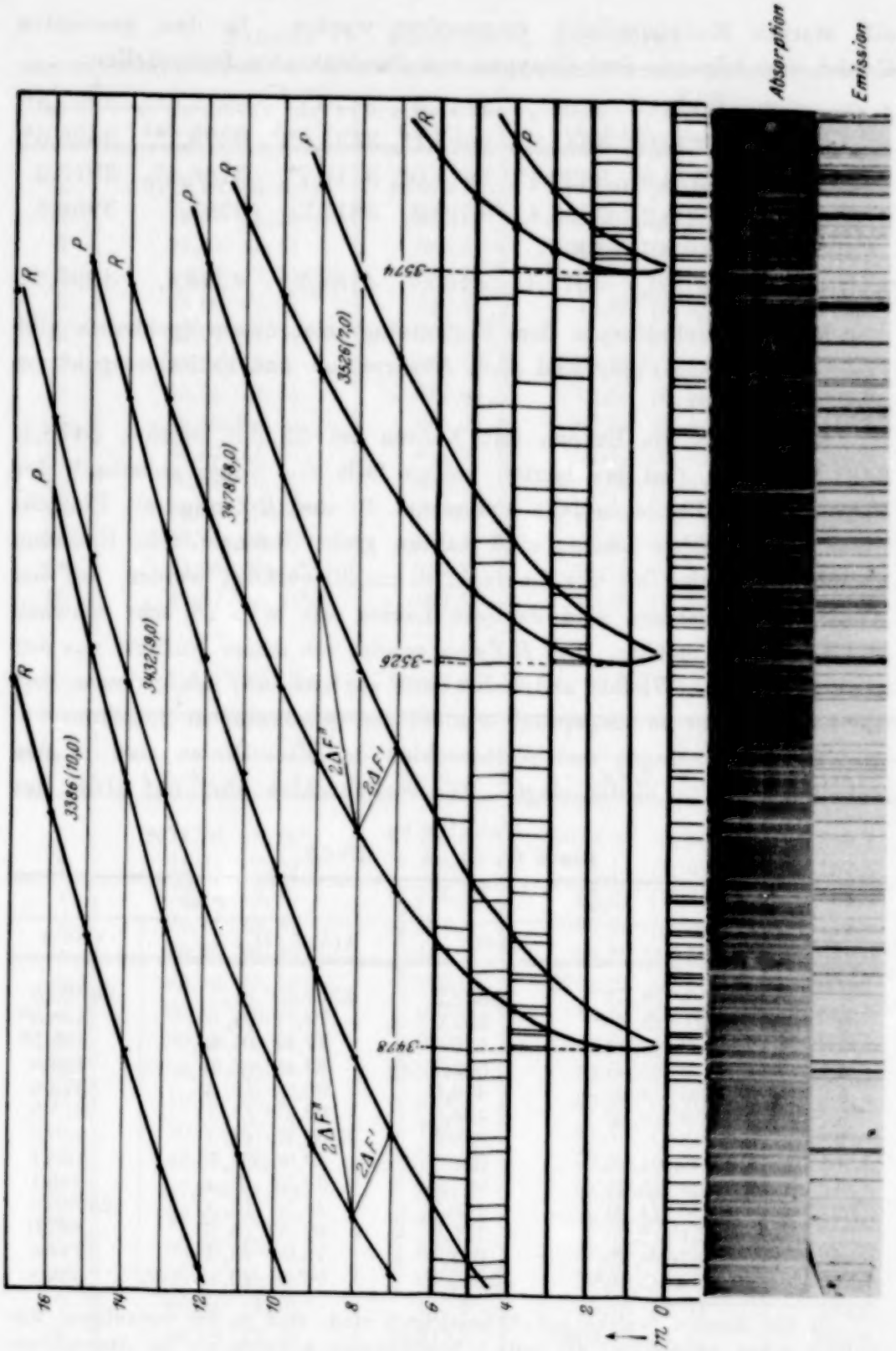


Fig. 2. Ausschnitt aus dem Fortratdiagramm der LiH-Banden.

alle starken Emissionslinien eingeordnet werden. In dem genannten Gebiet sind folgende drei Gruppen von Bandenkanten festzustellen:

1. Gruppe†: 3074⁺, 3107⁺, 3142,3⁺, 3179,1*⁺, 3217,6*⁺, 3257,5*, 3299,0*, 3341,8*, 3386,1*, 3431,6*, 3478,1*, 3525,6*, 3573,9*, 3622,4*, 3671,0*, 3719,7*, 3766,4*, 3813,2.
2. Gruppe: 3703,2, 3756,4, 3810,2, 3813,2, 3957,7, 3969,5, 4019,7, (4066).
3. Gruppe: (4012), 4071,1, 4130,7 4188,5, 4244,4, 4296,5.

Einen Ausschnitt aus dem Fortratdiagramm dieses Spektrums gibt Fig. 2. In dieser Figur sind auch Absorptions- und Emissionsspektrum gegenübergestellt.

Sie enthält die Banden mit Kanten bei 3573,9, 3525,6, 3478,1, 3431,5, 3386,1 (bei den letzten beiden fällt die Kante außerhalb der Figur). Jede Bande besteht aus einem *P*- und *R*-Zweig mit Einfachlinien. Die beiden Zweige sind nahezu gleich intensiv. In Emission können die Linien bis zur Laufzahl $m = 30$ verfolgt werden, auf den Absorptionsaufnahmen sind dagegen Linien mit $m > 25$ sehr schwach und kaum noch meßbar. Der *R*-Zweig sendet von seiner Nullinie aus nur eine Linie gegen Violett und kehrt dann sogleich um; infolgedessen sind die Kanten nicht so ausgeprägt wie bei den gewöhnlichen Spektren.

Die Wellenlängen und Wellenzahlen der Einzellinien sind in den Tabellen 1 bis 3 niedergelegt. Die Wellenzahlen sind mit Hilfe der

Tabelle 1a.
Bande (2, 0), $\lambda = 3766{,}3$.

m	$R(m)$		$P(m)$	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3766,28 (2, –)	26543,9	3769,60 (1, –)	26520,5
2	67,11 (3, 1)*	538,0	72,72 (4, 4)	498,6*
3	58,73 (3, 2)	526,6	77,44 (6, 6)	465,5*
4	71,70 (3, 3)	505,7	83,40 (2, 2)	423,8
5	75,86 (4, 4)	476,5	90,60 (2, 3)	373,6
6	81,58 (6, 5)	436,5	99,13 (3, 4)	314,3
7	88,48	388,3	3809,15 (3, 4)	245,2
8	95,55 (4, 5)	332,3	20,36(Fe, 3)	168,1
9	3806,29 (5, 5)	264,9	32,53 (3, 4)	085,1
10	17,36 (4, 4)	188,7	46,76 (3, 4)	25988,6
11	29,51 (2, 3)	105,6	62,00 (3, 3)	886,0
12	43,34(Fe, 2)	011,7	78,93 (3, 1)	774,6
13	58,36 (5, 5)*	25910,4	96,80 (3, –)	654,8

† Die Kanten, welche mit * bezeichnet sind, sind in der vorläufigen Mitteilung schon aufgezählt, die mit ⁺ bezeichneten kommen nur im Absorptionsspektrum.

Tabelle 1b. Bande (3, 0), $\lambda = 3719{,}2$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3719,23 (6, 4)*	26879,7	3722,21 (3, 4)	26858,2
2	19,87 (1, 2)	875,1	25,57 (2, 2)	833,9
3	21,47 (1, 3)	863,6	30,02 (2, 3)	801,9
4	24,28 (2, 3)	842,3	35,84 (3, 4)	760,2
5	28,60 (2, 3)	812,1	42,95 (3, 4)	709,3
6	34,04 (7, 5)*	773,1	51,26 (4, 4)	650,2
7	40,84 (4, 4)	724,4	60,97 (7, 5)*	581,4
8	48,95 (4, 4)	666,6	71,88 (6, 5)	504,5
9	58,16(Fe, 4)	601,2	83,97 (5, 5)	419,8
10	66,82 (4, 4)	526,0	97,45 (6, 5)*	325,3
11	80,69 (4, 4)*	442,7	3812,32 (5, 5)	223,3
12	90,09 (5, 5)*	349,3	28,52	112,4
13	3808,42 (4, 6)*	250,2	46,12 (4, 3)	25992,9
14	24,50 (5, 4)*	139,8	65,12 (4, 2)	865,1
15	41,87 (5, 4)*	021,5	70,20 (3, 1)	731,2

Tabelle 1c. Bande (4, 0), $\lambda = 3671{,}0$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3671,04 (8, 6)*	27232,5	3673,98 (2, 3)	27210,7
2	71,64 (2, 3)	228,1	77,14 (3, 4)	187,3
3	73,24 (3, 4)	216,2	81,62 (4, 4)	154,3
4	76,12 (3, 4)	194,9	87,25 (3, 5)	112,8
5	80,20 (4, 5)	164,7	94,17 (4, 5)	062,0
6	85,52 (5, 5)	125,5	3702,23 (5, 6)	003,1
7	92,11 (6, 5)	077,1	11,61 (5, 5)	26934,9
8	99,85 (5, 5)	020,5	22,21 (4, 5)	885,2
9	3708,89 (5, 5)	26954,6	34,04 (7, 5)*	773,1
10	19,23 (6, 4)	879,7	47,28 (5, 5)	678,5
11	30,76 (7, 4)	796,6	61,72 (6, 5)	576,1
12	43,75 (5, 4)	703,6	77,30 (6, 4)	466,5
13	57,86(Fe, 4)	603,4	94,50 (5, 4)	346,5
14	73,44 (5, 4)	493,5	3812,95(Fe, 4)*	219,0
15	90,20 (5, 4)	376,4	32,53 (4, 4)*	085,0
16	3808,42 (5, 6)*	250,2	53,76 (4, 3)	25941,4
17	28,04 (3, 2)	115,7	75,15 (3, 1)	791,5
18	48,99 (3, 2)	25973,5	3900,30 (3, 0)	631,8
19	69,32 (5, 5)*	823,8	26,06 (2, -)	463,7

Tabelle 1d. Bande (5, 0), $\lambda = 3622{,}4$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3622,44 (6, 5)*	27597,9	3625,27 (1, 2)	27576,3
2	22,95 (2, 3)	594,0	28,44 (3, 4)	552,2
3	24,58 (3, 3)	581,6	32,72 (3, 5)	519,8
4	27,42 (4, 4)	560,0	38,22 (4, 5)	478,2
5	31,46 (4, 5)	529,3	44,88 (5, 5)	428,0
6	36,59 (6, 5)	490,5	52,80 (5, 5)	368,5
7	42,93 (6, 5)	442,6	61,86 (6, 5)	300,8
8	50,50 (6, 5)	385,7	72,25 (6, 5)	223,5
9	59,25 (7, 5)	320,3	83,84 (7, 5)	137,9
10	69,39 (6, 5)	244,8	96,68 (7, 5)	043,6
11	80,58 (6, 5)	161,3	3710,68 (7, 4)	26941,6
12	93,26 (6, 5)	068,7	26,07 (6, 4)	830,3
13	3706,99 (5, 5)	26968,4	42,62 (6, 4)	711,7
14	22,22 (5, 4)*	858,2	60,50 (6, 4)	584,7
15	38,46 (5, 4)	741,4	79,72 (8, 6)*	449,5
16	56,15 (8, 4)*	615,5	3800,23 (6, 3)	306,8
17	75,17 (6, 3)	481,4	21,84 (5, 2)	158,0
18	95,50 (5, 3)	339,5	45,47 (5, 2)	25997,3
19	3817,36 (5, 3)*	188,7	70,20 (4, 2)	831,2
20	40,46 (5, 4)*	031,2	96,25 (4, -)	658,5

Tabelle 1e. Bande (6, 0), $\lambda = 3573{,}9$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3573,89 (2, 2)	27972,8	3576,50 (1, 2)	27952,4
2	74,36 (7, 7)*	969,1	79,66 (2, 3)	927,7
3	75,94 (4, 4)	956,7	83,89 (3, 5)	894,7
4	78,72 (4, 4)	935,0	89,12 (4, 5)	854,1
5	82,62 (5, 5)	904,9	95,75 (6, 5)	802,7
6	87,68 (5, 5)	865,2	3603,46 (6, 5)	743,2
7	93,86 (6, 5)	817,3	12,32 (6, 5)	675,2
8	3601,30 (7, 5)	759,9	22,44 (6, 5)*	597,9
9	09,87 (6, 5)	693,9	33,72 (6, 5)	512,2
10	19,73 (6, 5)	618,5	44,88 (6, 5)	418,5
11	30,77 (6, 5)	534,6	59,80 (6, 5)*	316,2
12	42,73 (7, 5)*	442,6	74,82 (7, 5)	204,5
13	56,40 (6, 4)	341,5	91,00 (6, 5)	085,3
14	71,04 (8, 6)*	232,5	3708,39 (6, 5)	26958,2
15	87,02 (7, 5)	114,5	27,10 (6, 4)	822,9
16	3704,00 (6, 4)*	26990,2	47,15 (6, 3)	679,4
17	22,76 (5, 3)	854,2	68,00 (6, 3)	531,8
18			91,05 (6, 3)	370,5

Tabelle 1f. Bande (7, 0), $\lambda = 3525{,}6$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3525,58 (5, 5)*	28356,1	3528,05 (1, 2)	28336,2
2	26,04 (3, 3)	352,4	31,16 (2, 4)	311,2
3	27,56 (5, 3)	340,1	35,24 (3, 4)	278,6
4	30,30 (6, 6)	318,1	40,52 (4, 4)	236,4
5	34,14 (5, 5)	287,4	46,96	185,1
6	39,08 (5, 5)	247,9	54,47 (5, 5)	125,6
7	45,21 (6, 5)	199,1	63,09 (6, 5)	057,5
8	52,47 (6, 5)	141,4	72,99 (6, 5)	27979,8
9	60,91 (6, 5)	074,7	84,08 (6, 5)	893,2
10	70,44 (6, 5)	27999,8	96,20 (7, 5)	769,2
11	81,20 (6, 5)	915,7	3609,58 (6, 4)	696,2
12	93,23 (6, 4)	822,2	24,22 (7, 5)*	584,3
13	3606,36 (7, 7)*	720,9	39,97 (6, 4)	465,0
14	20,72 (6, 4)	611,0	56,95 (6, 4)	337,4
15	36,28 (6, 3)	492,8	75,18 (6, 3)	201,8
16	53,03 (5, 2)	366,8	94,73 (6, 2)	057,9
17	71,04 (8, 6)*	232,5	3715,43 (6, 2)	26907,2
18	90,47 (5, 1)	089,1	37,50 (6, 2)	748,3
19	3711,03 (6, 2)	26939,1	60,97 (7, 5)*	581,4
20	32,91 (5, 1)	781,2	85,65 (6, 4)*	408,1

Tabelle 1g. Bande (8, 0), $\lambda = 3478{,}1$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3478,14 (5, 4)*	28742,8	3480,59 (1, 3)	28722,6
2	78,55 (2, 3)	739,4	83,47 (3, 5)	698,8
3	80,08 (2, 4)	726,8	87,58 (8, 6)*	665,0
4	82,70 (3, 5)	706,0	92,70 (5, 5)	623,0
5	86,45 (5, 5)	674,3	98,90 (8, 6)*	572,3
6	91,40 (6, 5)	633,6	3506,26 (5, 5)	512,3
7	97,36 (7, 5)	584,9	14,77 (6, 5)	443,3
8	3504,46 (7, 5)	526,9	24,35 (6, 5)	365,9
9	12,72 (8, 5)	459,9	35,10 (6, 5)	279,7
10	22,15 (8, 4)	383,7	47,03 (6, 5)	184,6
11	32,60 (7, 4)	299,7	60,13 (6, 5)	080,9
12	44,31 (7, 4)	206,2	74,36 (6, 6)*	27969,1
13	57,19 (6, 3)	104,1	89,82 (5, 3)	848,6
14	71,18 (6, 3)	27994,0	3606,36 (7, 7)*	720,9
15	86,79 (6, 3)	874,5	24,22 (7, 5)*	584,3
16	3602,83 (6, 3)	748,1	43,22 (6, 2)	440,5
17	20,49 (6, 2)	612,7	63,51 (6, 2)	288,5
18	39,38 (6, 2)	469,4	85,07 (5, 2)	128,8

Tabelle 1h. Bande (9, 0), $\lambda = 3431{,}5$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3431,48 (3, 3)*	29133,6	3433,87 (0, 2)	29113,4
2	32,02 (4, 4)*	129,0	36,74 (0, 3)	089,0
3	33,44 (5, 4)*	117,0	40,80 (3, 3)*	054,7
4	36,05 (4, 4)	094,9	45,64 (4, 4)	013,9
5	39,76 (4, 5)	063,5	51,77 (4, 5)	28962,4
6	44,46 (4, 5)	023,8	58,86 (4, 5)	903,0
7	50,35 (5, 6)	28974,3	67,29 (5, 5)	832,7
8	57,35 (5, 6)	915,6	76,71 (5, 6)	754,6
9	65,48 (6, 5)	847,8	87,34 (5, 5)	667,0
10	74,64 (6, 5)	771,8	98,90 (6, 5)*	572,3
11	85,00 (6, 4)	686,2	3511,72 (6, 5)	468,0
12	96,54 (7, 4)	591,6	25,58 (6, 5)	356,1
13	3509,07 (6, 4)	489,5	40,69 (5, 4)	235,0
14	22,83 (6, 3)	378,2	56,95 (5, 3)	106,0
15	37,70 (6, 3)	258,9	74,36 (7, 7)*	27969,1
16	53,78 (6, 2)	131,1	93,02 (5, 2)	823,8
17	71,07 (5, 5)*	27994,9	3612,80 (5, 2)	671,5
18	89,12 (5, 1)	850,6	33,95 (5, 1)	510,5
19	3609,27 (5, 0)	698,6	56,16 (4, 0)	343,3
20	30,27 (5, -)	538,3	79,75 (4, -)	168,1
21	52,41 (5, -)	371,3	3704,55 (4, -)	26986,2
22	76,12 (4, -)	194,9	30,76 (4, -)	796,6

Tabelle 1i. Bande (10, 0), $\lambda = 3386{,}1$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3386,09 (-, 1)*	29524,1	3388,37 (2, 2)*	29504,3
2	86,48 (-, 2)	520,7	91,18 (0, 2)	479,9
3	88,00 (0, 3)	507,5	94,97 (0, 2)	446,4
4	90,50 (0, 3)	485,7	99,85 (2, 3)	404,7
5	94,14 (1, 3)	454,1	3405,75 (2, 3)	353,7
6	98,84 (2, 3)	413,4	12,88 (3, 3)	292,4
7	3404,53 (3, 4)	364,2	21,03 (3, 4)	222,6
8	11,47 (3, 4)	304,5	30,37 (3, 4)	143,1
9	19,42 (3, 4)	236,4	41,61 (4, 4)	056,3
10	28,49 (4, 5)	159,0	51,95 (4, 5)	28960,9
11	38,59 (4, 5)	073,4	64,50 (4, 4)	856,0
12	49,83 (4, 5)	28978,7	78,15(Fe, 4)	742,8
13	62,16 (4, 4)	875,5	92,97 (4, 4)	620,8
14	75,70 (4, 4)	763,0	3508,85 (4, 4)	491,3
15	90,35 (4, 3)	642,3	25,90 (4, 2)	353,5
16	3506,13 (5, 4)*	513,4	44,10 (5, 4)*	207,7
17	23,10 (5, 2)	376,0	63,58 (5, 1)	053,7
18	41,15 (5, 2)	231,4	84,25 (5, 0)	27891,1
19	60,54 (5, 1)	077,6	3606,00 (5, 1)*	723,7

Tabelle 1j. Bande (11, 0), $\lambda = 3341{,}8$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3341,78 (-, 2)	29915,6	3344,06 (-, 2)	29895,2
2	42,26 (-, 3)	911,3	46,75 (-, 3)	871,2
3	43,69 (0, 3)	898,5	50,52 (0, 3)	837,6
4	46,22 (0, 4)	875,9	55,32 (0, 4)	794,9
5	49,81 (1, 4)	843,9	61,13 (1, 4)	743,4
6	54,45 (1, 5)	802,6	68,12 (1, 4)	681,7
7	60,12 (2, 5)	752,3	76,04 (1, 5)	612,0
8	66,93 (2, 5)	692,2	85,07 (2, 5)	533,0
9	74,67 (2, 5)	624,1	95,17 (2, 4)	445,2
10	83,58 (3, 5)	546,1	3406,31 (2, 4)	348,9
11	93,54 (3, 5)	459,3	18,69 (3, 4)	242,6
12	3404,53 (4, 5)	364,2	32,02 (3, 6)*	129,0
13	16,75 (4, 4)	259,2	46,47 (K)	006,9
14	30,05 (4, 4)	145,8	62,16 (4, 3)	28875,5
15	44,46 (4, 4)	023,8	78,87 (4, 2)	736,8
16	59,88 (4, 3)	28894,5	96,85 (5, 2)	589,0
17	76,54 (4, 3)	756,0	3515,83 (5, 2)	434,7
18	94,41 (4, 2)	609,0	36,14 (4, 0)	271,4
19	3513,33 (4, 2)	454,7	57,47 (4, -)	101,9

Tabelle 1k. Bande (12, 0), $\lambda = 3298{,}9$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3298,87 (-, 1)	30304,7	3300,99 (-, 1)	30285,3
2	99,26 (-, 2)	301,1	03,68 (-, 1)	260,6
3	3300,76 (-, 3)	287,4	07,35 (-, 2)	227,0
4	03,28 (-, 3)*	264,3	12,06 (-, 3)	184,0
5	06,81 (-, 4)	232,0	17,80 (-, 3)	131,8
6	11,36 (-, 4)	190,4	24,59 (-, 4)	070,3
7	17,02 (0, 4)	138,9	32,44 (0, 4)	29999,5
8	23,62 (0, 4)	079,1	41,29 (0, 4)	920,0
9	31,39 (1, 5)	008,9	51,22 (1, 5)	831,3
10	40,06 (2, 5)	29931,0	62,25 (2, 5)	733,5
11	49,94 (3, 5)	842,7	74,33 (3, 5)	627,0
12	60,85 (3, 5)	745,9	87,46 (3, 5)	512,2
13	72,82 (3, 5)	640,3	3401,80 (3, 3)	387,8
14	85,88 (3, 4)	526,0	17,02 (3, 2)	256,9
15	99,85 (4, 6)*	404,7	35,44 (4, 2)*	117,0
16	3415,19 (4, 3)	272,6	50,94 (4, 2)	28969,3
17	31,63 (4, 2)	132,4	69,70 (4, 2)	812,7
18	49,11 (4, 2)	28984,7	89,60 (3, 2)	648,4
19	67,76 (4, 1)	828,8	3510,60 (3, 1)	477,0
20	87,34 (4, 0)*	665,0	32,83 (2, 1)	297,9

Tabelle 1 l.

Bande (13, O), $\lambda = 3257{,}3$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3257,30 (-, 1)	30691,5		
2	57,76 (-, 3)*	687,1	3262,04 (-, 1)	30646,9
3	59,30 (-, 2)	672,6	65,69 (-, 2)	612,6
4	61,76 (-, 3)	649,5	70,30 (-, 2)	569,5
5	65,24 (-, 3)	616,8	75,93 (-, 3)	516,9
6	69,77 (-, 4)	574,4	82,64 (-, 4)	454,5
7	70,28 (-, 4)	522,6	90,29 (-, 4)	383,7
8	81,92 (-, 4)	461,2	99,03 (-, 4)*	303,2
9	89,54 (0, 5)*	390,7	3308,76 (-, 4)	214,1
10	98,14 (-, 4)	311,4	19,57 (-, 4)	115,8
11	3307,76 (-, 4)	223,3	31,48 (1, 5)*	008,1
12	18,54 (0, 4)	125,1	44,39 (0, 4)	29892,3
13	30,33 (1, 4)	018,4	58,38 (1, 3)	767,7
14	43,22 (1, 3)	29902,7	73,52 (2, 3)	634,2
15	57,17 (2, 3)	778,5	89,62 (3, 2)	493,4
16	72,26 (3, 3)	645,2	3406,86 (3, 2)	344,2
17	88,37 (3, 2)	504,3	25,31 (4, 1)	186,1

Tabelle 1 m.

Bande (14, O), $\lambda = 3217{,}5$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3217,52 (-, 2)	31070,9		
2	17,93 (-, 3)	066,9	3222,05 (-, 3)*	31027,2
3	19,35 (-, 4)*	053,2	25,60 (-, 3)	30993,1
4	21,85 (-, 3)	029,1	30,08 (-, 3)	950,1
5	25,23 (-, 4)*	30996,6	35,62 (-, 3)	897,1
6	29,76 (-, 3)	953,2	42,13 (-, 3)	835,1
7	35,24 (-, 3)	900,7	49,78 (-, 3)	762,5
8	41,75 (-, 3)	838,7	58,35 (-, 3)	681,6
9	49,24 (-, 3)	767,6	67,92 (-, 3)	591,7
10	57,76 (-, 3)*	687,1	78,64 (-, 3)	491,7
11	67,30 (-, 3)	597,5	90,29 (-, 3)	383,7
12	77,90 (-, 3)	498,6	3302,94 (Na)	266,7
13	89,54 (0, 5)*	390,7	16,80 (-, 3)	140,9
14	3302,00 (Na)		31,68 (-, 2)	007,0
15	16,08 (0, 2)	147,4	47,59 (-, 2)	29863,7

Tabelle 1n.

Bande (15, 0), $\lambda = 3179{,}1$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.)	ν (vac.)	λ (Å.-E.)	ν (vac.)
2			3183,35*	31404,4
3	3180,88	31428,8	86,90*	369,4
4	83,35*	404,4	91,25*	326,7
5	86,90*	369,4	96,67*	273,5
6	91,25*	326,7	3203,30	208,8
7	96,67*	273,5	10,78	136,1
8	3203,11	210,7	19,35	053,2
9	10,58	138,1	28,70	30963,3
10	19,05	056,1	39,20	862,9
11	28,50	30965,2	50,77	753,1
12	38,91*	865,7	63,10	636,9
13	50,38	756,8	76,71	507,9
14	62,33	644,1	91,43	373,2

Tabelle 1o.

Bande (16, 0) $\lambda = 3142$		Bande (17, 0) $\lambda = 3107$		Bande (18, 0) $\lambda = 3074$	
λ (Å.-E.)	ν (vac.)	λ (Å.-E.)	ν (vac.)	λ (Å.-E.)	ν (vac.)
3142,56	31812,0 $R(2)$	3109,02	32155,2 $R(3)$	3104,95	32197,3 $P(7)$, $R(9)$
44,10	796,4 $R(3)$	11,50	129,6 $P(2)$, $R(4)$	13,34	110,6 $P(8)$, $R(10)$
46,53	771,9 $P(2)$, $R(4)$	14,97	093,8 $P(3)$, $R(5)$	22,50	016,6 $P(9)$, $R(11)$
49,86	738,3 $P(3)$, $R(5)$	19,08	051,5 $P(4)$, $R(6)$	32,78	31911,3 $P(10)$, $R(12)$
54,40	692,6 $P(4)$, $R(6)$	24,72	31993,6 $P(5)$, $R(7)$	44,10	796,4 $P(11)$, $R(13)$
59,72	639,3 $P(5)$, $R(7)$	30,98	929,7 $P(6)$, $R(8)$		
66,14	575,1 $P(6)$, $R(8)$	38,17	856,5 $P(7)$, $R(9)$		
73,60	500,9 $P(7)$, $R(9)$	46,53	771,9 $P(8)$, $R(10)$		
81,90	418,7 $P(8)$, $R(10)$	55,96	676,9 $P(9)$, $R(11)$		
91,25	326,7 $P(9)$, $R(11)$				
3201,64	225,0 $P(10)$, $R(12)$				
13,07	113,9 $P(11)$, $R(13)$				
25,60	30993,1 $P(12)$, $R(14)$				
38,91	865,7 $R(15)$				
39,20	862,9 $P(13)$				
53,21	730,0 $R(16)$				
53,66	725,8 $P(14)$				
67,92	591,7 $R(17)$				
69,35	578,3 $P(15)$				
85,42	428,8 $P(16)$				

Tabellen von Kayser berechnet, wobei nur die Hundertstel Ångströmeinheiten berücksichtigt wurden. Die beiden Zahlen hinter den Wellenlängen geben die geschätzte Intensität, die erste für das Emissions-, die zweite für das Absorptionsspektrum. Es kommt mehrfach vor, daß zwei oder mehr Bandenlinien praktisch zusammenfallen; solche Linien sind

Tabelle 2a. Bande (1, 1), $\lambda = 4019{,}7$.

m	$R(m)$		$P(m)$	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	4019,69 (1, 0)	24870,5		
2	20,20 (1, 1)	867,4	4026,80 (4, 1)*	24826,7
3	22,05 (2, 2)	855,9	30,80 (1, 1)	795,8
4	25,30 (3, 2)	835,9	38,29 (3, 1)	756,0
5	29,98 (2, 2)	807,0	46,03 (4, 1)	708,6
6	36,15 (6, 5)*	769,1	55,70 (4, 3)*	649,7
7	43,62 (2, 2)	723,4	66,65 (4, 4)*	583,4
8	55,25 (2, 2)	668,3	78,77 (4, 3)	510,3
9	63,15 (3, 2)	604,5	92,53 (6, 4)*	427,9
10	75,05 (5, 2)*	532,7	4107,81 (2, 1)	337,0
11	88,69 (6, 2)*	450,8	24,64 (2, 1)	237,7
12	4103,60 (2, 1)	362,0	42,75 (2, 1)	131,8
13			62,73 (6, 3)*	016,0
14			83,83 (6, 2)*	23894,8

Tabelle 2b. Bande (2, 1), $\lambda = 3969{,}8$.

m	$R(m)$		$P(m)$	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3969,88 (2, 1)	25182,9	3973,10 (2, 1)	25162,2
2	70,26 (3, 2)	180,2	76,66 (6, 5)*	139,6
3	72,07 (3, 2)	168,7	81,57 (4, 3)	108,7
4	75,20 (4, 3)	148,9	87,92 (5, 4)	068,7
5	79,73 (4, 4)	120,3	95,65 (5, 4)	020,2
6	85,55 (8, 4)	083,6	4004,80 (5, 5)	24963,0
7	92,90 (5, 4)	037,4	15,27 (5, 5)	897,9
8	4001,60 (5, 5)	24983,0	27,12 (5, 4)	824,7
9	11,70 (5, 5)	920,1	40,42 (5, 4)	742,9
10	23,44 (6, 4)	847,3	55,25 (5, 3)	652,5
11	36,15 (6, 5)*	769,1	71,46 (?, 5)*	554,3
12	50,66 (4, 3)	680,4	89,26 (5, 3)	447,4
13	66,65 (4, 3)*	583,4	4108,50 (5, 2)	332,9
14	84,14 (4, 3)	478,1	29,24 (4, 1)	210,7
15	4103,11 (4, 1)	364,9	51,56 (4, 2)*	080,6
16	23,82 (6, 3)*	242,6	75,49 (3, 1)	23942,6
17	46,08 (3, 2)	112,4	4201,13 (6, 3)*	796,4
18	69,80 (3, 1)	23975,2	28,32 (3, 1)	643,4

mit * bezeichnet. I_e bedeutet die Intensität in Emission, I_a in Absorption.

Seit der vorläufigen Mitteilung wurde die Ordnung des Spektrums sehr viel weiter geführt. Es zeigte sich, daß beim LiH, ebenso wie bei CuH und CN, wenn m eine empirische ganze Laufzahl bedeutet, $R(m)$

Tabelle 2c. Bande (3, 1), $\lambda = 3917{,}7$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3917,69 (3, 2)*	25518,2	3920,74 (2, 2)*	25498,2
2	18,05 (3, 3)*	515,7	24,21 (3, 3)	475,7
3	19,74 (4, 3)	504,7	29,04 (3, 3)	444,3
4	22,91(Fe, 4)	484,1	35,21 (4, 3)	404,4
5	27,20 (4, 4)	456,3	42,75 (5, 4)	355,9
6	32,92 (5, 4)	419,2	51,60 (5, 5)	299,1
7	40,02 (5, 4)	373,5	61,78 (5, 4)	234,1
8	48,45 (5, 4)	319,3	73,39 (6, 5)	160,3
9	58,25 (5, 4)	256,6	86,33 (6, 4)	078,7
10	69,47 (6, 5)	185,3	4000,63 (6, 4)	24989,0
11	81,95 (5, 4)	106,3	16,39 (6, 4)	891,0
12	95,95 (5, 4)	018,3	33,50 (5, 4)	785,4
13	4011,39 (5, 4)	24922,0	52,09 (5, 3)	671,7
14	28,16 (5, 3)	818,2	72,10 (6, 5)*	550,5
15	46,51 (4, 1)	705,7	93,80 (7, 5)*	420,3
16	66,50(Fe, 2)	584,3	4116,86 (5, 2)	283,5
17	87,74 (5, 1)	456,5	41,54 (5, 1)	138,8
18	4110,63 (6, 1)*	320,3	67,78 (6, 3)*	23986,9
19	35,50 (3, 1)*	174,1	95,88 (3, -)	826,2
20	62,15 (3, -)	019,3	4225,63 (3, -)	658,5
21	90,74 (6, 3)*	23855,4	57,18 (3, -)	483,1
22	20,81 (3, -)	685,5	90,96 (3, -)	298,3

Tabelle 2d. Bande (4, 1), $\lambda = 3864{,}2$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3864,17 (2, 1)	25871,5	3867,30 (5, 2)*	25850,5
2	64,63 (3, 2)	868,4	70,70 (3, 2)	827,8
3	66,32 (4, 3)	857,1	75,70 (5, 6)*	796,1
4	69,32 (4, 5)*	837,0	81,38 (5, 4)	757
5	73,64 (4, 5)	808,2	88,62 (5, 4)	708,8
6	79,18 (5, 5)	771,4	97,28 (6, 5)*	651,7
7	86,00 (5, 5)	726,1	3908,57 (7, 5)*	586,7
8	94,18 (5, 5)	672,1	18,49 (5, 5)*	512,8
9	3903,76 (6, 7)*	609,1	30,97 (6, 4)	431,4
10	14,53 (6, 5)	538,7	44,95 (7, 5)	341,7
11	26,77 (6, 5)	459,0	60,21 (7, 4)	244,1
12	40,31 (6, 4)	371,6	76,87 (7, 4)	139,0
13	55,20 (6, 4)	276,0	94,91 (7, 4)	024,8
14	71,57 (6, 3)	171,9	4014,38 (6, 4)	24903,4
15	89,27 (6, 3)	060,2	35,22 (6, 4)	774,8
16	4008,43 (6, 3)	24940,4	57,63 (6, 3)	638,0
17	29,05 (5, 2)	812,8	81,45 (6, 3)	494,2
18	51,13 (5, 2)	677,6	4106,82 (6, 2)	342,9
19	77,75 (5, 2)	534,5	33,73 (5, 2)	184,4
20	4100,02 (5, 1)	383,3	62,15 (4, 0)	019,3
21	26,76 (5, 0)	225,3	92,29 (4, -)	23846,6
22	55,08 (4, -)	060,2	4223,97 (5, -)	667,8
23	84,77 (6, 4)*	23889,5	57,35 (4, 2)*	482,2
24	16,16 (7, 3)*	711,6	92,47 (3, -)	290,1

Tabelle 2e.

Bande (5, 1), $\lambda = 3809{,}6$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3809,62 (2, -)	26236,7	3812,95(Fe, 4)*	26219,0
2	10,56 (3, 2)	235,4	16,66 (3, 2)	193,5
3	12,32 (6, 5)*	223,3	21,22(Fe, 3)	162,3
4	15,25 (5, 4)*	203,2	27,00 (5, 4)	122,7
5	19,50 (3, 3)	174,0	34,15 (5, 4)	074,0
6	24,92 (4, 3)	137,0	42,49 (5, 4)	017,4
7	31,53 (5, 3)	091,9	52,15 (5, 4)	25952,2
8	39,55 (5, 5)	037,4	63,16 (5, 4)	878,2
9	48,80 (5, 5)	25974,8	75,46 (5, 6)*	796,1
10	59,38 (5, 5)	903,6	88,91 (4, 4)	706,9
11	71,30 (5, 5)	823,8	3903,76 (6, 7)*	609,1
12	84,45 (4, 4)	736,4	19,96 (5, 3)	503,3
13	98,95 (4, 3)	640,9	37,78 (5, 4)	389,8
14	3914,80 (5, 3)	536,9	56,35 (5, 3)	268,7
15	31,95 (5, 3)	425,5	76,66 (6, 5)*	139,6
16	50,58 (4, 3)	305,6	98,38 (5, 3)	003,1
17	70,62 (4, 2)	177,9	4021,48 (5, 2)	24859,5
18	92,01 (4, 2)	043,0	46,03 (4, 0)	708,6
19	4014,92 (4, 1)	24900,1	72,10 (6, 5)*	550,5
20	39,20 (4, 1)	750,4	99,67 (6, 1)*	385,4
21	65,10 (4, 0)	592,7	4128,79 (6, 1)*	213,4
22	92,53 (6, 4)*	427,9	59,41 (4, -)	035,1

Tabelle 2f.

Bande (6, 1), $\lambda = 3756{,}4$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	3756,41 (0, -)	26613,6	3759,44 (3, -)*	26592,2
2	56,90 (1, -)	610,2	62,57 (5, -)	570,1
3	58,48 (2, -)	599,0	67,11 (3, 1)*	538,0
4	61,37 (6, 4)*	578,5	72,72 (4, 4)*	498,6
5	65,45 (5, 2)	549,7	79,72 (8, 6)*	449,5
6	70,84 (7, 3)	511,8	87,83 (5, 2)	392,9
7	77,30 (7, 4)	466,5	97,22 (4, 3)	327,6
8	85,06 (6, 5)	412,2	3807,85 (5, 4)	254,1
9	94,09 (6, 5)	349,3	19,95 (4, 3)	171,0
10	3804,35 (6, 3)	278,3	23,05 (4, 3)	081,5
11	15,98 (6, 2)	198,2	47,54 (6, 3)*	25983,3
12	28,79 (4, 4)*	110,5	63,35 (4, 3)	877,0
13	42,91 (5, 4)	014,6	80,38 (5, 2)*	763,4
14	58,36 (6, 5)*	25910,4	98,75 (4, 3)	642,0
15	75,16 (4, 2)*	798,1	3918,49 (5, 5)*	512,8

Tabelle 3a.
Bande (1, 2), $\lambda = 4244{,}2$.

m	$R(m)$		$P(m)$	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	4244,20 (1, –)	23555,0	4247,75 (1, –)	23535,3
2	44,75 (5, 4)*	551,9	51,92 (5, 2)	512,2
3	46,56 (2, 2)	541,9	57,35 (4, 2)	482,2
4	49,85 (3, 2)	523,6	64,20 (4, 2)	444,5
5	54,81 (4, 2)	496,2	72,69 (4, 2)	397,9
6	61,25 (5, 2)	460,7	82,37 (5, 2)	343,4
7	69,20 (5, 2)	417,0	94,20(Fe, 3)	280,7
8	78,80 (5, 3)	364,5	4307,30 (5, 3)*	209,9
9	89,78 (5, 2)	304,7	21,91 (4, 3)	131,4
10	4302,50 (4, 2)	235,8	38,17 (4, 2)	044,9
11	16,75 (4, 2)*	159,1	56,05 (6, 2)*	22950,1

Tabelle 3b.
Bande (2, 2), $\lambda = 4188{,}5$.

m	$R(m)$		$P(m)$	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	4188,47 (2, –)	23868,4	4192,01 (0, –)	23848,2
2	89,00 (6, 2)*	865,3	95,88 (3, –)	826,2
3	90,74 (6, 3)*	855,4	4201,13 (6, 3)*	796,4
4	94,09 (4, 3)	836,4	08,00 (5, 3)	757,6
5	98,82 (5, 4)	809,5	16,16 (7, 3)*	711,6
6	4205,00 (6, 4)	774,5	25,92 (6, 3)	656,9
7	12,75 (7, 5)*	730,8	37,05 (6, 3)	594,7
8	21,86 (5, 3)	679,6	49,75 (5, 3)	524,2
9	32,50 (5, 3)	620,1	63,92 (5, 3)	446,0
10	44,75 (5, 4)*	551,9	79,64 (5, 3)	359,9
11	58,35 (5, 3)	476,7	96,87 (6, 3)*	266,2
12	73,77 (5, 3)	392,0	4315,69 (5, 2)	164,8
13	90,53 (6, 3)*	300,6	36,10 (6, 3)*	055,7

und $P(m-1)$ denselben Anfangs- und $R(m)$ und $P(m+1)$ denselben Endterm gemein haben, woraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} R(m) - P(m-1) &= 2\,\Delta F'\dagger, \\ R(m) - P(m+1) &= 2\,\Delta F''. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Hierin bedeuten $\Delta F'$ und $\Delta F''$ wenigstens mit großer Annäherung (vgl. Birge, l. c.) den Zuwachs des Anfangs- bzw. Endterms, wenn der Parameter der Rotation um eine Einheit zunimmt. In Tabelle 4 bis 8 sind die Werte von $2\,\Delta F'$ und $2\,\Delta F''$ wiedergegeben. Aus der Größe von

† R. Frerichs, ZS. f. Phys. **20**, 183, 1923; R.T. Birge, Bull. Nat. Research Council **11** [3], 147, 1926.

Tabelle 3c.
Bande (3, 2), $\lambda = 4130{,}3$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
1	4130,32 (1, -)	24204,4	4133,73 (5, 2)*	24184,4
2	30,80 (2, -)	201,6	37,55 (5, -)*	162,1
3	32,63 (Li, 1)	190,9	42,75 (2, 0)	131,8
4	35,50 (3, 2)	174,1	49,30 (3, 2)	093,7
5	40,42 (4, 2)	145,4	56,89 (6, 3)*	049,7
6	46,57 (5, 3)	109,5	66,68 (7, 4)*	23993,2
7	53,85 (5, 4)	067,3	77,50 (5, 4)	931,0
8	62,73 (6, 4)	016,0	89,88 (6, 4)	860,3
9	73,06 (10, 5)*	23956,5	4203,57 (6, 4)	782,6
10	84,77 (6, 4)	889,5	18,77 (6, 3)	696,9
11	98,04 (6, 4)	814,0	35,49 (6, 3)	603,4
12	4212,75 (7, 5)*	730,8	53,65 (6, 2)	502,6
13	29,02 (6, 3)	639,5	73,49 (6, 2)	393,5
14	46,86 (6, 2)	540,2	94,73 (6, 2)	277,8
15	66,16 (6, 2)	433,7	4317,55 (6, 2)	154,8
16	87,10 (5, 2)	319,3	42,01 (6, 1)	024,4

Tabelle 3d.
Bande (4, 2), $\lambda = 4071{,}1$.

m	R (m)		P (m)	
	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)	λ (Å.-E.) (I_e, I_a)	ν (vac.)
2	4071,46 (? 5)	24554,3	4077,95 (2, -)	24515,2
3	72,92	545,5	83,00 (4, -)*	484,9
4	76,25 (3, 1)	525,5	89,26 (5, 3)*	474,4
5	80,75 (4, 2)	498,4	97,20 (4, 1)	400,1
6	86,63 (5, 3)	463,2	4106,32 (5, 1)	345,9
7	93,80 (7, 5)*	420,3	16,86 (6, 3)	283,5
8	4102,42 (5, 2)	369,0	28,79 (6, 1)*	213,4
9	12,42 (5, 2)	309,8	42,14 (5, 1)	135,3
10	23,82 (6, 3)	242,6	56,89 (6, 3)	049,7
11	36,69 (5, 2)	167,1	73,06 (10, 5)*	23956,5
12	50,95 (6, 2)	084,1	90,74 (6, 3)*	855,4
13	66,68 (1, 4)*	23993,2	4209,80 (6, 2)	747,4
14	83,83 (6, 2)	894,8	30,41 (5, 2)	631,7
15	4202,53 (5, 2)	788,5	52,50 (5, -)	509,0
16	22,75 (6, 1)	674,6	76,23 (5, 2)*	378,5
17	44,57 (5, 2)*	552,9	4301,90	239,0
18	67,82	424,6		

$2\Delta F''$ lassen sich drei Gruppen, d. h. drei verschiedene „Querserien" erkennen, welche den unteren Oszillationszahlen $n'' = 0$, $n'' = 1$ und $n'' = 2$ entsprechen. Die Werte von $2\Delta F''$ bleiben in jeder Gruppe innerhalb der Fehlergrenzen dieselben. Eine graphische Darstellung der Werte von $2\Delta F'$ und $2\Delta F''$ als Funktion von m gibt Fig. 3.

Der Oszillationsterm. Mit Hilfe dieser Größen $2\Delta F'$ und $2\Delta F''$ ist die Bestimmung des folgenden Nullinienschemas durchgeführt worden:

Nullinienschema.

14	$\Delta\nu'$	13	$\Delta\nu'$	12	$\Delta\nu'$	11	$\Delta\nu'$	10	$\Delta\nu'$	9	n' / n''
31442,0	377,0	31065,0	379,9	30685,1	386,0	30299,1	289,9	29909,2	391,7	29127,8	0

9	$\Delta\nu'$	8	$\Delta\nu'$	7	$\Delta\nu'$	6	$\Delta\nu'$	5	$\Delta\nu'$	4	n' / n''
29127,8	389,7	28738,8	387,8	28351,0	383,8	27967,2	375,0	27592,2	366,4	27225,8	0
								1359,4		1361,0	$\Delta\nu''$
								26232,8	368,0	25864,8	1
										1314,9	$\Delta\nu''$
										24549,9	2

4	$\Delta\nu'$	3	$\Delta\nu'$	2	$\Delta\nu'$	1	$\Delta\nu'$	0	n' / n''
27225,8	351,0	26874,8	336,5	26538,3					0
1361,0		1361,5		1361,5					$\Delta\nu''$
25864,8	351,5	25513,3	335,5	25177,8	313,5	24864,3			1
1314,9		1315,5		1315,6		1315,0			$\Delta\nu''$
24549,9	352,1	24197,8	335,6	23862,2	312,9	23549,3	286,7	23262,6	2

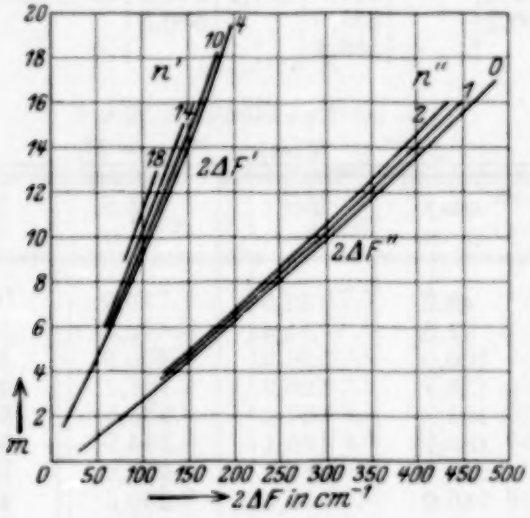


Fig. 3.

Die Figur 4 zeigt die Lage der einzelnen Oszillationsniveaus.

Die „Kantenformel“ für die Nullinien läßt sich darstellen durch

$$\nu = 25906{,}5 + n'(296{,}8 + 9{,}61\,n' - 0{,}318\,n'^2) - n''(1383{,}4 - 22{,}73\,n''). \quad (2)$$

Die Zählung der n'' ist sicher richtig, die der n' dagegen steht nicht außer jedem Zweifel. Der Gang der $\Delta\nu'$ mit wachsendem n' weicht etwas vom Normalfall ab: $\Delta\nu'$ hat nämlich ein Maximum bei $n' = 10$ und nimmt nach beiden Seiten ab. Dies ist die einzige Besonderheit im Kanten-

Tabelle 4.

$2\Delta F'' = R(m) - P(m+1)$.

m	3766,3 (3—0)	3671,0 (4—0)	3622,4 (5—0)	3573,9 (6—0)	3525,6 (7—0)	3478,1 (8—0)	3431,5 (9—0)	3386,1 (10—0)	3341,8 (11—0)	3298,9 (12—0)	3257,3 (13—0)	3217,5 (14—0)
1	45,7	45,2	45,6	45,1	44,8	44,0	44,5	44,2	44,4	44,1	44,6	
2	73,1	73,8	74,2	74,4	73,8	74,5	74,3	74,3	73,7	74,1	74,5	73,9
3	103,3	103,4	102,4	102,7	103,7	103,2	103,1	102,8	103,6	103,3	103,2	103,1
4	133,3	133,0	132,0	133,3	133,0	133,7	132,5	132,0	132,5	132,5	132,6	132,0
5	162,0	161,6	160,8	161,7	161,8	162,0	160,5	161,7	162,2	161,7	162,3	161,6
6	191,7	190,7	189,7	190,1	190,4	190,4	191,1	190,8	190,6	191,0	190,7	190,7
7	219,9	219,0	220,1	219,5	219,3	218,9	219,7	219,2	219,3	218,9	219,4	219,2
8	246,9	247,4	247,8	247,7	248,2	247,2	248,7	248,2	247,0	247,7	247,1	247,0
9	275,9	276,1	276,6	275,5	275,5	275,3	275,5	275,5	275,2	275,4	274,9	275,9
10	302,7	303,6	303,2	302,4	303,6	302,8	303,8	303,1	303,4	304,0	303,3	303,4
11	330,4	330,2	331,6	330,1	331,4	330,6	330,2	330,6	330,3	330,5	331,0	330,9
12	357,6	357,1	357,0	357,4	357,3	357,6	356,5	357,9	357,3	358,1	357,4	357,7
13	384,2	384,4	383,7	383,3	383,5	383,2	383,5	384,2	383,8	384,4	384,3	383,7
14	408,7	408,5	408,7	409,6	409,1	409,7	409,1	409,5	409,0	409,0	409,3	
15		435,0	434,6	435,1	434,9	434,0	435,1	434,5	434,8	435,3	434,3	
16		458,7	457,5	458,4	459,6	459,6	459,6	459,7	459,8	459,9	459,1	
17		483,8	484,1	483,7	484,2	483,9	484,4	484,9	484,6	483,9		
18		508,0	508,4		507,8	507,1	507,2	507,7	507,1	507,7		
19			530,2		531,0		530,5			531,0		
20					553,4							

Tabelle 5.

$2\Delta F'' = R(m) - P(m+1)$.

m	4019,7 (1—1)	3969,8 (2—1)	3917,7 (3—1)	3864,2 (4—1)	3809,6 (5—1)	3756,4 (6—1)
1	43,9	43,3	42,5	43,6	43,2	43,6
2	71,5	71,5	71,4	72,3	73,2	72,1
3	100,0	100,0	100,3	100,3	100,6	100,4
4	127,3	128,7	128,2	128,2	129,2	129,0
5	157,3	157,3	157,2	156,5	156,6	156,9
6	185,8	185,7	185,1	184,7	184,8	184,2
7	213,1	212,7	213,2	213,3	213,6	212,3
8	240,4	240,0	240,6	240,3	241,3	241,2
9	267,5	267,6	267,6	267,4	267,9	267,8
10	294,9	293,0	294,3	294,6	294,5	295,0
11	319,2	321,7	320,9	320,1	320,5	321,2
12	347,1	347,5	346,6	446,8	346,6	347,1
13		372,6	371,6	372,6	372,2	372,6
14		397,5	397,9	397,0	397,2	397,6
15		422,4	422,2	422,2	422,4	
16		446,1	445,9	446,2	446,1	
17		469,0	469,7	469,9	469,3	
18			494,1	493,2	492,5	
19			515,6	515,2	513,7	
20			536,2	536,7	537,0	
21			557,2	558,0	557,6	
22				578,0		
23				598,4		

Tabelle 6.

$2\,\Delta F'' = R(m) - P(m+1)$.

m	4244,2 (1—2)	4188,5 (2—2)	4130,3 (3—2)	4071,5 (4—2)
1	42,8	42,2	42,3	
2	69,7	68,9	69,7	69,7
3	97,4	97,9	97,2	98,0
4	125,7	124,8	124,4	125,4
5	152,8	152,7	152,2	152,6
6	180,0	179,8	178,5	179,6
7	207,2	206,6	207,0	206,9
8	233,1	233,6	233,3	233,7
9	259,8	260,2	259,6	260,1
10	285,7	285,7	286,1	286,1
11		311,9	311,3	311,7
12		336,3	337,3	336,7
13			361,7	361,4
14			385,4	385,8
15			409,4	410,0
16				435,6

Tabelle 7.

$2\,\Delta F'' = R(m) - P(m-1)$.

m	3969,8 (2—1)	4188,5 (2—2)	3671,0 (4—0)	3864,2 (4—1)	4071,5 (4—2)
2	18,0	17,1	17,3	17,9	
3	29,1	29,2	28,9	30,3	30,3
4	40,2	39,9	40,6	40,9	40,5
5	51,6	51,9	51,9	51,5	51,0
6	63,4	62,9	63,5	62,6	63,1
7	74,4	74,0	74,0	74,5	74,5
8	85,1	84,9	85,6	85,4	85,5
9	95,4	95,9	96,4	96,3	96,4
10	104,4	105,9	106,6	106,8	107,2
11	117,1	116,8	118,1	117,3	117,4
12	126,1	125,8	127,6	127,5	127,6
13	135,9	135,8	136,9	137,1	137,7
14	145,1		147,0	147,1	147,4
15	154,2		157,4	156,8	156,8
16	162,0		165,2	165,6	165,6
17	169,8		174,3	174,8	174,4
18	178,8		182,0	183,4	
19			192,0	191,6	
20				198,8	
21				206,0	
22				213,6	
23				221,7	
24				229,4	

Tabelle 8.

$2\,\Delta F' = R(m) - P(m-1)$.

m	$(1-n'')$	$(2-n'')$	$(4-n'')$	3573,9 (6—0)	3478,1 (8—0)	3386,1 (10—0)	3298,9 (12—0)	3217,5 (14—0)	3142 (16—0)	3074 (18—0)
2	16,6	17,6	17,6	16,7	16,8	16,5	15,9			
3	29,5	29,2	29,8	29,1	28,0	27,6	26,8	26,0	24,5	
4	40,8	40,1	40,7	40,3	41,0	39,3	37,2	36,1	33,6	
5	51,3	51,8	51,5	50,9	51,0	49,5	47,9	46,5	45,7	
6	61,6	63,2	63,1	62,5	61,4	59,7	58,6	56,1	53,3	
7	73,6	74,2	74,3	74,1	72,6	71,8	68,6	65,7	64,2	
8	84,4	85,0	85,5	84,7	83,7	81,9	79,6	76,2	74,2	
9	94,3	95,6	96,4	96,1	93,9	93,3	88,9	86,0	82,2	
10	104,2	105,1	106,9	106,3	104,0	102,7	99,7	96,0	92,0	86,8
11	114,0	117,0	117,6	116,1	115,1	112,5	109,3	105,8	101,7	94,0
12	124,3	126,0	127,6	126,5	125,3	122,7	118,8	114,8	111,1	105,3
13		135,9	137,6	137,0	135,0	132,7	128,1	124,0	120,8	114,9
14		145,1	147,2	147,3	145,4	142,2	138,2		129,1	
15		154,2	157,0	156,3	154,6	151,0	147,8	140,4	139,9	
16		162,0	165,5	166,0	163,8	159,9	155,6			
17		169,8	174,5	174,8	172,3	168,3	163,0			
18		178,8	182,7		180,9	177,7	172,0			
19			191,8			186,5	180,4			

schema. Vielleicht steht sie im Zusammenhang mit dem unten näher abgeleiteten ungewöhnlich großen Sprung des Trägheitsmoments.

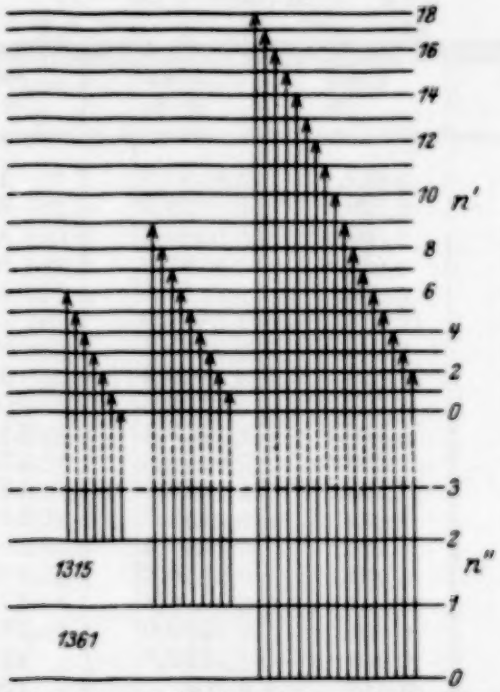


Fig. 4. Lage der Oszillationsniveaus der Li H-Banden.

Wenn man nach der Ursache dieser Anomalie fragt, so liegt es nahe, sie mit dem Kernabstand des angeregten Moleküls in Verbindung

zu bringen. Die Abhängigkeit des Kernabstandes r' von der Oszillationszahl n' ergibt sich aus den Größen $2\,\Delta F'$, da diese wenigstens annähernd die Beziehung erfüllen:

$$2\,\Delta F' \sim \frac{1}{r'^2}. \tag{3}$$

Nun hat $2\,\Delta F'$ bei $n' = 4$ bis $n' = 6$ seinen Höchstwert, der also dem kleinsten Kernabstand entspricht. In der Nähe von $n' = 10$ nimmt der Kernabstand r'_{10} wieder den Wert des schwingungslosen Zustandes r'_0 an. Von hier ab nimmt dann mit wachsendem n' in der gewöhnlichen Weise r' monoton zu und $\Delta\nu'$ monoton ab.

Der Rotationsterm und das Trägheitsmoment von LiH. Die Werte $2\,\Delta F'$ und $2\,\Delta F''$ lassen sich praktisch darstellen durch die Gleichung

$$2\,\Delta F = 4\,Bj + 8\,Dj^3, \tag{4}$$

wobei j halbzahlig ist und mit m folgendermaßen zusammenhängt:

$$\text{für } 2\,\Delta F': \; j = m - \tfrac{1}{2}, \qquad \text{für } 2\,\Delta F'': \; j = m + \tfrac{1}{2}.$$

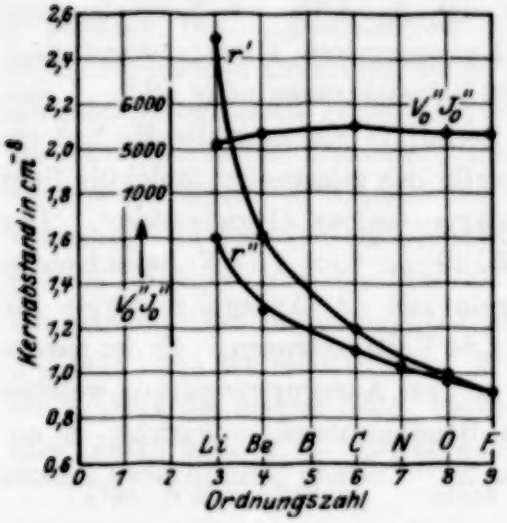


Fig. 5. Kernabstand und Produkt $r''_0 I''_0$ als Funktion der Ordnungszahl für die Hydride der zweiten Periode.

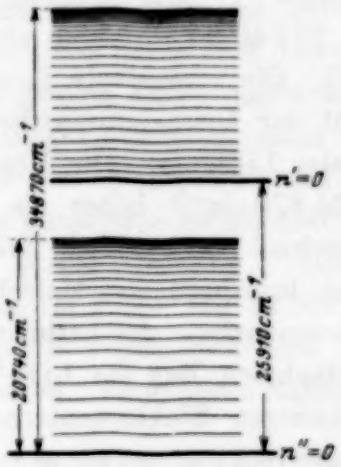


Fig. 6. Zur Bestimmung der Dissoziationsarbeit des LiH.

Die Werte der Konstanten B und D wurden durch Anwendung obiger Gleichung auf unsere Zahlen bestimmt, wobei die halbgraphische Methode von Birge benutzt wurde. Das Resultat ist

$$B' = 3{,}00, \qquad D' = 5{,}7 \;.\; 10^{-4},$$
$$B''_0 = 7{,}38, \qquad D''_0 = 7{,}51 \;.\; 10^{-4}.$$

Daraus folgt als Trägheitsmoment im Anfangszustand der Emission

$$I' = 9{,}3 \;.\; 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2},$$

im Endzustand $I_0'' = 3{,}7 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}$.

Die Änderung des Trägheitsmoments ist ungewöhnlich groß. Als Kernabstände ergeben sich hieraus

$$r' = 2{,}5 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm},$$
$$r'' = 1{,}6 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}.$$

In Fig. 5 ist der Gang der Kernabstände und der Werte $\nu_0'' \cdot I_0''$ (also Produkt aus Trägheitsmoment und Oszillationsfrequenz) für die Hydride der zweiten Periode dargestellt. Die zunächst nicht zu erwartende Regelmäßigkeit des Verlaufs ist bemerkenswert.

Die Dissoziationsarbeit des LiH. Die Dissoziationsarbeit des Lithiumhydrids läßt sich sowohl aus dem Grund- wie aus dem angeregten Zustand durch Extrapolation der empirischen Formel (2) bestimmen. Das Resultat steht in bester Übereinstimmung mit der Hundschen Theorie.

Die Nullstelle $n' = 0$, $n'' = 0$ des Bandensystems liegt bei $25\,910\,\mathrm{cm^{-1}}$. Die Konvergenzstelle des Moleküls im Normalzustand liegt $20\,740\,\mathrm{cm^{-1}}$ höher als der schwingungslose Grundzustand (vgl. Fig. 6). Die äquivalente Energie (2,56 Voltelektronen oder 59 kcal) entspricht der Dissoziationsarbeit beim Zerfall in ein normales H- und ein normales Li-Atom. Die Konvergenzstelle des angeregten Moleküls liegt um $34\,870\,\mathrm{cm^{-1}}$ höher als der schwingungslose Grundzustand. Der Unterschied der beiden Zahlen ($14\,130\,\mathrm{cm^{-1}} = 1{,}74$ Voltelektronen) stimmt innerhalb der Meßfehler überein mit der Anregungsenergie für die Resonanzlinie des Lithiumatoms (1,84 Voltelektronen). Es ist daraus zu entnehmen, daß das LiH-Molekül in dem Anregungszustand, welcher dem höheren Elektronenterm unseres Bandensystems entspricht, in ein normales H-Atom und ein angeregtes, im $2\,^2P$-Zustand befindliches Li-Atom zerfällt.

Der Effekt des magnetischen Feldes. Für das LiH-Molekül wurden von Hund zwei Hauptelektronenübergänge vorhergesagt. Der eine davon ($^1\Sigma - {}^1\Sigma$) wurde von uns im Absorptionsspektrum festgestellt. Das diesem Übergang zugehörige Bandensystem erscheint natürlich auch in Emission. Aber der nach dem Roten zu gelegene Teil des Emissionsspektrums bleibt unklassifiziert. Es erhebt sich die Frage, ob diese unklassifizierten Linien zu höheren Oszillationsstufen des $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Bandenspektrums gehören oder ob sie von einem anderen Elektronensprung herrühren. Nach der Theorie des Zeemaneffekts der Bandenlinien sind alle zum System gehörenden Linien magnetisch indifferent, während andere

Elektronensprünge eine mit den benutzten Hilfsmitteln noch nachweisbare Veränderung erleiden mußten.

Zur Untersuchung des Einflusses des Magnetfeldes wurden der große Elektromagnet des Physikalischen Instituts und eine Vakuumbogenlampe nach Back benutzt. Die Konstruktion dieser Lampe entspricht im großen und ganzen den Angaben von Back. Es wurden verschiedene Elektrodenformen ausprobiert. Zuletzt bewährte sich folgende Anordnung: Als feste Elektrode diente Lithiummetall, das von einem zusammengebogenen Molybdänblech gehalten wurde, während als bewegliche Elektrode ein flacher Wolframstift von $^1/_3$ mm Dicke und 2 mm Breite verwandt wurde. Der Abstand der Polschuhe, deren Oberfläche mit Glimmerplättchen bedeckt wurde, betrug ungefähr 4 mm. Die Feldstärke wurde durch die Aufspaltung der Li-Linie 6104 gemessen.

Die Banden wurden durch das Magnetfeld außerordentlich geschwächt. Trotzdem die Backlampe ohne Feld das Bandenspektrum mit guter Intensität gab, war auf den Gitteraufnahmen auch nach 15stündiger Exposition bei eingeschaltetem Felde noch keine Spur zu erkennen. Glücklicherweise konnte ich durch Vermittlung von Herrn Prof. Joos einen Quarzspektrographen großer Dispersion und großen Auflösungsvermögens aus dem Zeisswerk erhalten. Dieser ist vom Littrowtyp, seine Optik besteht aus einem 60°-Cornu- und einem 30°-Reflexionsprisma und einem Quarzobjektiv von 150 cm Brennweite. Die Dispersion ist bei 3500 Å.-E. nahezu dieselbe wie die des Gitters in erster Ordnung. Bei drei bis vier Stunden Belichtungszeit erhielt man im Felde von 31 000 Gauß gut belichtete Aufnahmen. Bei keiner Linie des Bandenspektrums konnte ein Einfluß des Magnetfeldes beobachtet werden. Es gehören daher wohl alle Linien dem $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Übergang an.

Das NH-Spektrum, welches als Verunreinigung auftrat, lieferte deutliche Aufspaltungen, die einer besonderen Untersuchung vorbehalten sind.

Die Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt, dessen Direktor, Herrn Geheimrat Wien, ich für seine Gastfreundlichkeit bestens danke; weiter möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Joos für seine reiche Unterstützung meinen herzlichen Dank aussprechen. Auch will ich hier nicht versäumen, Frau Dr. Hansen für ihre wertvolle Hilfe meine Anerkennung zu sagen.

Ebenso möchte ich nicht unterlassen, der Helmholtzgesellschaft zu danken für die Herrn Prof. Joos zur Durchführung dieser Arbeit ge-

währten Mittel. Außerdem gebührt mein Dank der Firma Carl Zeiss für die Überlassung des großen Quarzspektrographen und anderer für meine Untersuchungen benötigter Gegenstände.

Zusatz bei der Korrektur: Herr Priv.-Doz. Dr. Weizel-Rostock machte uns auf die demnächst erscheinende Konvention hinsichtlich der Zählung und Nomenklatur aufmerksam. Nach dieser tritt an Stelle unserer formalen Laufzahl m der Gesamtdrehimpuls J, wobei $R(m)$ durch $R(J-1)$ und $P(m)$ durch $P(J)$ zu ersetzen ist. Formel (1) lautet dann

$$R(m)-P(m-1)=R(J-1)-P(J-1)=2\Delta F'_{J-\frac{1}{2}}=2B'(2J-1),$$

$$R(m)-P(m+1)=R(J-1)-P(J+1)=2\Delta F''_{J-1}=2B''(2J+1).$$

Über das Viellinienspektrum des Wasserstoffs.

Von **Panchanon Das** in Kalkutta.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. August 1929.)

Sowohl nach der alten wie nach der neuen Quantentheorie sind die Energieniveaus eines starren Moleküls vom Trägheitsmoment J durch

$$E_m = \frac{h^2}{8\pi^2 J}(m + \tfrac{1}{2})^2$$

gegeben, wo m die mit der Rotation verknüpfte Quantenzahl bedeutet. Führt das Molekül kleine Schwingungen aus, so tritt ein Zusatzglied $E_j = j.h\nu_0$ auf, wo j die Schwingungsquantenzahl ist. Hierzu kommt noch ein weiteres Glied E_n, das die Elektronenenergie darstellt. Sind J_a und J_e Anfangs- und Endwert des Momentes J, das einer kleinen Änderung fähig sein soll, während m von $m + \frac{1}{2}$ auf $m - \frac{1}{2}$ und j auf $j - 1$ übergeht, so ist die Frequenz der Strahlung:

$$\nu = \nu_0 + \nu_e + (C_a + C_e)\,m + (C_a - C_e)\,(\tfrac{1}{4} + m^2), \qquad (1)$$

wo $C_a = \frac{h^2}{8\pi^2 J_a}$, $C_e = \frac{h^2}{8\pi^2 J_e}$ ist und ν_e den Elektronenbeitrag zu ν bedeutet. Wird m durch $-m$ ersetzt, so erhalten wir:

$$\nu = \nu_0 + \nu_e - (C_a + C_e)\,m + (C_a - C_e)\,(\tfrac{1}{4} + m^2). \qquad (2)$$

Ändert sich dagegen m nicht, während J_a in J_e wegen der Veränderung der Elektronenanordnung übergeht, so ergibt sich:

$$\nu = \nu_0 + \nu_e + (C_a - C_e)\,(\tfrac{1}{4} + m + m^2). \qquad (3)$$

Die Strahlungen (1), (2) und (3) bilden bekanntlich den R-, P- und Q-Zweig oder den positiven, negativen und Nullzweig der Molekularspektren. Diese Formeln gelten, wenn $C_a - C_e$ klein gegen C_a oder C_e ist. Obgleich sie für eine große Zahl von Fällen gelten, gibt es jedoch empirische Formeln, in denen ν in eine Reihe steigender Potenzen von m sogar bis zu m^8 entwickelt ist, und in der Mehrzahl der Fälle findet sich kein Zusammenhang zwischen den P-, Q- und R-Zweigen. Sogar die Kratzerschen Verallgemeinerungen, die auf einem im wesentlichen statischen Modell beruhen, erweisen sich sehr oft als unzureichend. Diese Tatsachen weisen auf die Notwendigkeit eines dynamischen Molekülmodells

Kürzlich haben Hund*, Mulliken** u. a. gezeigt, daß sich der Träger der Elektronenbanden zweiatomiger Moleküle sehr ähnlich dem Valenzelektron der Atome der Alkaligruppe verhält. Fowler***, Witmar****, Sponer†, Richardson†† u. a. haben gewisse Banden entdeckt, die einer „Linienserien"formel gehorchen; das deutet darauf hin, daß der aus den beiden Kernen und Elektronen bestehende Molekülrumpf einen festen Bau, wie der Rumpf eines Alkaliatoms es ist, bilden muß. Mulliken nimmt an, daß jeder Kern seine K-Elektronen behält, so daß jede solche Gruppe als ein einfacher positiver Kern von entsprechend kleinerer effektiver Ladung angesehen werden kann. Da sie sich gegenseitig abstoßen, können sie nur zusammenhalten, wenn ein Elektron als Bindeglied dient. Beschreiben nun die Kerne geschlossene Bahnen um dieses verbindende Elektron (das sich fast in Ruhe befindet), so können die Zentrifugalkräfte durch die resultierende Anziehung gerade kompensiert werden. Dies dynamische Molekülmodell liefert ein konkretes Bild des Franckschen††† Mechanismus der photochemischen Dissoziation. Absorbiert das Bindeelektron genügend Energie, um die Kerne verlassen zu können, so fallen diese auseinander und das Molekül dissoziiert.

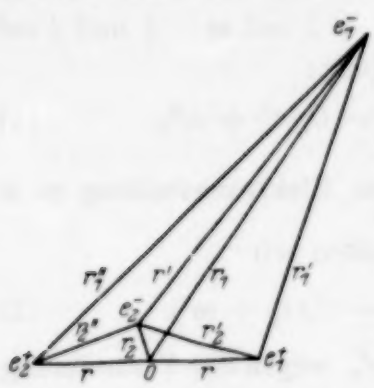


Fig. 1.

Im speziellen Falle des Wasserstoffs besteht das einfachste derartige Modell aus zwei Kernen, die Keplersche Bahnen um ihren Schwerpunkt beschreiben, an dem das Bindungselektron wahrscheinlich kleine Schwingungen ausführt. Das Serienelektron beschreibt eine weit außen liegende Bahn um diesen komplexen Rumpf. Dies Modell ist vom Verfasser†††† 1923 skizziert worden. Es werden im folgenden seine Energieniveaus nach der Wellenmechanik berechnet werden, und die sogenannten P-, Q- und R-Zweige der Bandenspektren im allgemeinen werden eine neue Deutung erhalten.

---

* F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926.
** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925.
*** A. Fowler, Proc. Roy. Soc. (A) **91**, 208, 1915.
**** E. E. Witmar, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 238, 1926.
† H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 692, 1926.
†† O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. (A) **113** und spätere Bände.
††† J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen. Berlin, Springer, 1926.
†††† P. Das, Bull. Cal. Math. Soc. **14**, 1923.

e_1^+ und e_2^+ mögen die beiden Wasserstoffkerne sein und 0 der Mittelpunkt der Verbindungslinie $e_1^+ e_2^+$. Während das Bindungselektron sich fast in 0 befindet, liegt das Serienelektron e_1^- viel weiter draußen als in Fig. 1. Es sei $0e_1^+ = r$, $0e_1^- = r_1$ und $0e_2^- = r_2$, dann ist $r_1 \gg r \gg r_2$. Bildet das Ganze ein ebenes System (eine Einschränkung, die sich leicht beheben läßt), so sind die Koordinaten von e_1^+, e_2^+, e_1^- und e_2^- auf 0 als Ursprung und einen Einheitsvektor durch 0 in der Systemebene bezogen (r, Θ) bzw. $(r, \Theta + \pi)$, (r_1, Θ_1), (r_2, Θ_2). 0 ist praktisch Schwerpunkt des ganzen Systems und kann so als fest angesehen werden.

Bedeuten r_1', r_1'', r_2', r_2'' und r' die Abstände $e_1^+ e_1^-$ bzw. $e_2^+ e_1^-$, $e_1^+ e_2^-$, $e_2^+ e_2^-$, $e_1^- e_2^-$, so gilt:

$$\frac{1}{r_1'} = \frac{1}{r_1} \sum_s \left(\frac{r}{r_1}\right)^s P_s(\mu_1), \quad \frac{1}{r_1''} = \frac{1}{r_1} \sum_s \left(\frac{r}{r_1}\right)^s P_s(-\mu_1),$$

$$\frac{1}{r_2'} = \frac{1}{r} \sum_s \left(\frac{r_2}{r}\right)^s P_s(\mu_2), \quad \frac{1}{r_2''} = \frac{1}{r} \sum_s \left(\frac{r_2}{r}\right)^s P_s(-\mu_2),$$

$$\frac{1}{r'} = \frac{1}{r_1} \sum_s \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^s P_s(\mu),$$

wo $\mu_1 = \cos(\Theta_1 - \Theta)$, $\mu_2 = \cos(\Theta_2 - \Theta)$, $\mu = \cos(\Theta_2 - \Theta_1)$ und P_s die Legendresche Funktion der s-ten Ordnung ist. Daher beträgt die gesamte potentielle Energie näherungsweise:

$$V = \frac{e^2}{2r} + \frac{e^2}{r'} - \frac{e^2}{r_1'} - \frac{e^2}{r_1''} - \frac{e^2}{r_2'} - \frac{e^2}{r_2''}$$

$$= -\frac{3e^2}{2r} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{2e^2 r^2}{r_1^3} P_2(\mu_1) - \frac{2e^2 r_2^2}{r^3} P_2(\mu_2).$$

Ersetzen wir $P_2(\mu_1)$ und $P_2(\mu_2)$ durch ihre Mittelwerte $\dfrac{\int_0^1 P_2(\mu)\, d\mu}{\int_0^1 d\mu}$,

so erhalten wir:

$$V = -\frac{3e^2}{2r} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2 r^2}{r_1^3} - \frac{e^2 r_2^2}{r^3}.$$

Daher lautet die Wellengleichung des Systems:

$$\frac{1}{m} \nabla_1^2 \psi + \frac{1}{m} \nabla_2^2 \psi + \frac{1}{2M} \nabla_0^2 \psi$$

$$+ \frac{8\pi^2}{h^2} \left(E + \frac{3e^2}{2r} + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2 r^2}{r_1^3} + \frac{e^2 r_2^2}{r^3}\right) \psi = 0, \qquad (4)$$

wo m die Masse eines Elektrons, M die Masse eines Kerns und ∇_1^2, ∇_2^2, ∇_0^2 die Operatoren bedeuten, die sich auf die Koordinaten (r_1, Θ_1) bzw. (r_2, Θ_2) oder (r, Θ) beziehen.

Dies läßt sich mittels der gewöhnlichen Störungsmethode lösen. Als Wellengleichung des ungestörten Problems betrachten wir die folgende:

$$\frac{1}{m}\nabla_1^2\psi + \frac{1}{m}\nabla_2^2\psi + \frac{1}{2M}\nabla_0^2\psi + \frac{8\pi^2}{h^2}\left(E + \frac{3e^2}{2r} + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2 r_2^2}{r^3}\right)\psi = 0. \quad (5)$$

Der Eigenwert dieser Gleichung ist gleich $E_0 + E_1 + E_2$, wo E_0, E_1 und E_2 die Eigenwerte der folgenden Gleichungen darstellen:

$$\frac{1}{2M}\nabla_0^2\psi_0 + \frac{8\pi^2}{h^2}\left(E_0 + \frac{3e^2}{2r}\right)\psi_0 = 0, \quad (6)$$

$$\frac{1}{m}\nabla_1^2\psi_1 + \frac{8\pi^2}{h^2}\left(E_1 + \frac{e^2}{r_1}\right)\psi_1 = 0, \quad (7)$$

$$\frac{1}{m}\nabla_2^2\psi_2 + \frac{8\pi^2}{h^2}\left(E_2 + \frac{e^2 r_2^2}{r^3}\right)\psi_2 = 0. \quad (8)$$

Von diesen Gleichungen ist (7) die Wellengleichung des Wasserstoffatoms, so daß

$$E_1 = -\frac{Rh}{n^2} \quad (9)$$

ist; hier bedeutet R die Rydbergkonstante und n die Hauptquantenzahl des Serienelektrons e_1^-.

Die Gleichung (6) lautet ausgeschrieben:

$$\frac{\partial^2\psi_0}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi_0}{\partial r} + \frac{1}{r^2\sin\Theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\sin\Theta\frac{\partial\psi_0}{\partial\Theta}\right) + \frac{8\pi^2 2M}{h^2}\left(E_0 + \frac{3e^2}{2r}\right)\psi_0 = 0.$$

Danach ist $\psi_0 = \chi(r)\,P_l(\cos\Theta)$, wo P_l die Legendresche Funktion der l-ten Ordnung bedeutet und $\chi(r)$ die Gleichung

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\chi}{\partial r} + \chi\left\{\frac{16\pi^2 M E_0}{h^2} + \frac{16\pi^2 M}{h^2}\cdot\frac{3e^2}{2r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\} = 0$$

befriedigt. Diese Gleichung hat Eigenwerte, wenn

$$\frac{\left(\frac{16\pi^2 M e^2}{h^2}\cdot\frac{3}{2}\right)}{2\sqrt{-\frac{16\pi^2 M E_0}{h^2}}} = p,$$

wo p eine positive ganze Zahl sein soll.

Somit ist

$$E_0 = -\frac{9\pi^2 M e^4}{h^3 p^2} = -\frac{9M}{2m}\frac{Rh}{p^2}. \quad (10)$$

Gleichung (8) hat nur dann Eigenwerte, wenn r als konstant angesehen wird oder höchstens als Funktion des Kernquants p, wie in der alten Quantentheorie der Kreisbahnen.

Unter dieser Annahme sind die Eigenwerte von E_2 gleich $j \cdot h\nu_0$, wo ν_0, die Schwingungsfrequenz des Bindungselektrons (und nicht des Kerns), nicht genau konstant ist, sondern von der Größe der Kernbahnen abhängt. Wir werden finden, daß die Zahl p, die die Größe dieser Bahnen bestimmt, sehr groß ist, wogegen ihre Änderungen klein sind. Es ist jedoch durchaus möglich, daß die Verteilung der Kernladung $\psi_0 \bar{\psi}_0$ bis zu einem gewissen Grade sphärische Symmetrie besitzt, in welchem Falle die auf das Bindungselektron wirkende Kraft dem Abstand vom Mittelpunkt direkt proportional wäre und das Bindungselektron in großer Annäherung einen linearen Oszillator darstellen würde.

Somit ist der Eigenwert der Gleichung (5) des ungestörten Zustandes:

$$E = -\frac{Rh}{n^2} + j \cdot h\nu_0 - \frac{9M}{2m}\frac{Rh}{p^2}, \tag{11}$$

und die Lösung von (5) ist das Produkt der einzelnen Eigenfunktionen ψ_0, ψ_1 und ψ_2. Daher ist der Zuwachs des Eigenwertes ΔE, der von dem in Gleichung (4) auftretenden Störungsglied $e^2 r^2/r_1^3$ herrührt, gegeben durch

$$\Delta E \iiint \psi_0^2\, \psi_1^2\, \psi_2^2\, d\tau_0\, d\tau_1\, d\tau_2 = -\iiint \frac{e^2 r^2}{r_1^3}\, \psi_0^2\, \psi_1^2\, \psi_2^2\, d\tau_0\, d\tau_1\, d\tau_2,$$

wo $d\tau_0$, $d\tau_1$ und $d\tau_2$ Raumelemente sind.

Wegen des Faktors r_1^{-3} ist dies Integral nicht überall stetig, d. h. wenn wir $\psi_0 = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}$ setzen, so wird es unendlich. Wählen wir jedoch Werte für ψ_0, die großen p-Werten entsprechen, so verschwindet diese Unstetigkeit. Ferner wirkt, wie oben bemerkt wurde, eine sphärisch verteilte Kernladung auf einen entfernten Punkt ebenso, wie wenn die Ladung im Mittelpunkt konzentriert wäre; in diesem Falle fehlen die Glieder mit r_1^{-3} und es tritt keine Unstetigkeit auf. Jedenfalls wird ΔE eine Funktion der mit r_1 und r verknüpften Quantenzahlen sein, d. h. der Elektronen- und Kernquanten n und p. Wir können also setzen $\Delta E = hf(n, p)$, so daß die Energieniveaus des Systems

$$E = -\frac{Rh}{n^2} + jh\nu_0 + hf(n, p) - \frac{9M}{2m} \cdot \frac{Rh}{p^2} \tag{12}$$

sind.

Richardson findet empirisch, daß eine Reihe von Niveaus existiert, die durch den Ausdruck

$$-\frac{Rh}{(n-0{,}05\,670-0{,}06\,080/n^2)^2}$$

gegeben sind.

Wir nehmen an, daß $f(n, p)$ die Ursache für die kleine Störung $0{,}05\,670 - 0{,}06\,080/n^2$ ist. Dann läßt (12) sich in die Form

$$E = -\frac{Rh}{(n-0{,}05\ldots)^2} + jh\nu_0 - \frac{9M}{2m}\cdot\frac{Rh}{p^2} \tag{13}$$

bringen.

Geht nun ein Übergang von n auf n', j auf j', p auf p' vor sich, so ist die Frequenz der entstehenden Strahlung:

$$\nu = R\left\{\frac{1}{(n'-0{,}05\ldots)^2} - \frac{1}{(n-0{,}05\ldots)^2}\right\} + (j-j')\nu_0 + \frac{9MR}{2m}\left(\frac{1}{p'^2} - \frac{1}{p^2}\right). \tag{14}$$

Wir werden sehen, daß das letzte Glied, das den Beitrag der Kernbewegung darstellt, sich in einen Deslandresschen Formeltyp bringen läßt. Es sei $p' = p - s$, wo p sehr groß und s sehr klein sein möge. Dann können wir den erwähnten Ausdruck folgendermaßen entwickeln:

$$\frac{9MR}{2mp^2}\left\{\left(1-\frac{s}{p}\right)^{-2} - 1\right\} = \frac{9MR}{2mp^2}\left\{\frac{2s}{p} + \frac{3s^2}{p^2} + \frac{4s^3}{p^3}\ldots\right\} = As + Bs^2. \tag{15}$$

Setzen wir in (15) $s = 1, 2, 3$ usw., so erhalten wir den R-Zweig des reinen Rotationsspektrums ohne Benutzung halber Quantenzahlen. Ist $s = -1, -2, -3$ usw., so erhalten wir den P-Zweig. Der Linienabstand ist in beiden Zweigen näherungsweise gleich A. Wird nun s konstant gehalten, z. B. gleich 1, während p variiert wird, so erhalten wir ein anderes Liniensystem, das sich um $s = 1$ schart. Da $A = \frac{9MR}{mp^3}$ ist, wird die Aufspaltung dieses Liniensystems $\Delta\nu = \frac{27MR\Delta p}{mp^4}$ sein, so daß diese Aufspaltung im Verhältnis $3\Delta p/p$ kleiner ist als die des P- und R-Zweiges. Es wird sich gleich zeigen, daß p eine große Zahl ist. Daher hat die zuletzt erwähnte Gruppe das Aussehen eines Q-Zweiges.

Die Größenordnung von p läßt sich schätzen, wenn wir annehmen, daß innerhalb des Moleküls das Gleichverteilungsgesetz für die Energie

vorherrscht. Die Kernenergie beträgt $\frac{9MRh}{2mp^2}$, und die des Serienelektrons im zweiten Quantenzustand (der für die α-, β-, γ-, δ-Banden in Betracht kommt) ist $\frac{Rh}{(2-0{,}056\ldots)^2}$. Setzen wir die beiden gleich, so erhalten wir roh $p = 173$. Sehen wir dies als den wahrscheinlichsten Wert für p an, so muß erwartungsgemäß die Intensitätsverteilung um die Linie $s = 0$ symmetrisch sein; mit anderen Worten: entsprechende Linien des P- und R-Zweiges haben gleiche Intensität. Diese Folgerungen geben eine richtige Beschreibung des allgemeinen Charakters der Rotationsspektren. Ein Blick auf die Tabellen, in denen die berechneten und beobachteten Wellenzahlen verglichen werden, zeigt, daß die Werte für p und p' nach Schätzungen vermittelst des Gleichverteilungsgesetzes um 173 liegen.

Es ist von Interesse, für so große p-Werte, wie sie benutzt wurden, die Größe der Kernbahnen zu bestimmen. Natürlich hat diese Frage in der Wellenmechanik keinen Sinn, aber es läßt sich zeigen, daß der Radius r, wie er in der alten Quantentheorie aufgefaßt wurde, gegeben ist durch

$$r = \frac{m}{3M} \cdot a_0 p^2 = \frac{a_0 p^2}{5400},$$

wo a_0 die erste Bohrsche Bahn im Wasserstoffatom bedeutet. Für $p = 170$ ist das Verhältnis r/a_0 angenähert gleich 5.

Zum Vergleich mit der Theorie wollen wir die von Richardson* tabellierten Wellenzahlen benutzen. Er findet, daß die Emission aller Linien der α-Banden von einem Elektronenübergang von $n = 3$ auf $n' = 2$ begleitet ist, während die β-Banden dem Übergang von $n = 4$ auf $n' = 2$, die γ-Banden von $n = 5$ auf $n' = 2$ usw. entsprechen. Wenn zur Zeit des Überganges von $n = 3$ auf $n' = 2$ die Schwingungszahl von j in j' übergeht, während das Rotationsquantum m' unverändert bleibt, so erhalten wir eine Linie der Nullzweige einer α-Bande, und Richardson beschreibt sie durch ${}_{j}\alpha_{j'}\, Q\,(m')$. Natürlich können wir m' weder mit p noch mit p' identifizieren.

Da die ursprüngliche Einordnung von Fulcher** und Allen*** uns besser paßt, wollen wir damit beginnen, einen Teil der Richardsonschen Tabellen hier wiederzugeben:

---

* O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 368, 1926; W. Finkelnburg und R. Mecke haben seine Zuordnung verbessert: ZS. f. Phys. **54**, 198, 1929.

** G. S. Fulcher, Astrophys. Journ. **37**, 60, 1913.

*** H. St. Allen, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 70, 1924.

$_0\alpha_0\, Q\,(m)$-Banden.

m'	Wellenzahl in cm^{-1}	1. Diff.	2. Diff.
1	16 611,43		
		15,02	
2	16 596,41		7,25
		22,27	
3	16 574,14		7,55
		29,82	
4	16 544,32		

$_1\alpha_1\, Q\,(m)$-Banden.

m'	Wellenzahl in cm^{-1}	1. Diff.	2. Diff.
1	16 330,66		
		15,02	
2	16 315,64		6,09
		21,11	
3	16 294,53		7,62
		28,73	
4	16 265,80		

$_2\alpha_2\, Q\,(m)$-Banden.

m'	Wellenzahl in cm^{-1}	1. Diff.	2. Diff.
1	16 060,31		
		13,97	
2	16 046,34		7,02
		20,99	
3	16 025,35		6,62
		27,61	
4	15 997,74		

Da auf jede von ihnen Formeln des Typs (3) passen, ist ihre Bestimmung als Q-Zweige scheinbar gerechtfertigt. Wenn wir aber aus jeder Gruppe für ein gegebenes m', z. B. $m' = 1$, eine Wellenzahl aussuchen, so bekommen wir die Folge

$$16611,\ 16331,\ 16060,\ 15801,\ 15552,\ 15316 \text{ usw.} \qquad (16)$$

was sich grob durch die Formel

$$\nu = 16611 - 288{,}5\, m' + 5{,}5\, m'^2$$

darstellen läßt. So gehören sie anscheinend auch zu einem P-Zweig. Offensichtlich versagt hier die gewöhnliche physikalische Deutung. In der Richardsonschen Bezeichnung sind die Linien der Folge (16) $_0\alpha_0\, Q(1)$, $_1\alpha_1\, Q(1)$, $_2\alpha_2\, Q(1)$, $_3\alpha_3\, Q(1)$ usw. Sie passen in unsere Formel (14), wenn wir $n = 2$, $n' = 3$ und $j = j'$ setzen. Somit ist

$$\nu = R\left\{\frac{1}{(2 - 0{,}05\ \ldots)^2} - \frac{1}{(3 - 0{,}05\ \ldots)^2}\right\} + \frac{9\,MR}{2\,m}\left(\frac{1}{p'^2} - \frac{1}{p^2}\right).$$

Tabelle 1 zeigt, daß für die die Folge (16) bildenden Linien $p' - p = 1, 2, 3, 4, 5 \ldots$ ist, während p nicht ganz konstant ist, sondern zwischen 183 und 188 liegt.

In der zweiten Gruppe der Tabelle 1 setzen wir $j' = j - 1$ und $\nu_0 = 2240\,\text{cm}^{-1}$. Dann ist

$$\nu = R\left\{\frac{1}{(2 - \cdots)^2} - \frac{1}{(3 - \cdots)^2}\right\} + 2240 + \frac{9\,MR}{2\,m}\left(\frac{1}{p'^2} - \frac{1}{p^2}\right).$$

Tabelle 1.

p	p'		Berechnet ν in cm^{-1}	Beobachtet ν in cm^{-1}	Differenz
183	183	${}_0\alpha_0\,Q(1)$	16 611	16 611	0
184	185	${}_1\alpha_1\,Q(1)$	16 329	16 331	− 2
185	187	${}_2\alpha_1\,Q(1)$	16 058	16 060	− 2
186	189	${}_3\alpha_3\,Q(1)$	15 802	15 801	+ 1
187	191	${}_4\alpha_4\,Q(1)$	15 559	15 552	+ 7
188	193	${}_5\alpha_5\,Q(1)$	15 326	15 316	+ 10
162	162	${}_1\alpha_0\,Q(1)$	18 851	18 851	0
163	164	${}_2\alpha_1\,Q(1)$	18 445	18 446	− 1
164	166	${}_3\alpha_2\,Q(1)$	18 460	18 054	+ 6
164	167	${}_4\alpha_3\,Q(1)$	17 675	17 676	− 1
165	169	${}_5\alpha_4\,Q(1)$	17 325	17 313	+ 12
148	148	${}_2\alpha_0\,Q(1)$	20 967	20 967	0
149	150	${}_3\alpha_1\,Q(1)$	20 436	20 439	− 3
150	152	${}_4\alpha_2\,Q(1)$	19 936	19 929	+ 7
150	153	${}_5\alpha_3\,Q(1)$	19 435	19 436	− 1

Tabelle 2.

p	p'		Berechnet ν in cm^{-1}	Beobachtet ν in cm^{-1}	Differenz
177	177	${}_0\beta_0\,Q(1)$	22 263	22 263	0
178	179	${}_1\beta_1\,Q(1)$	21 951	21 952	− 1
179	181	${}_2\beta_2\,Q(1)$	21 654	21 651	+ 3
179	182	${}_3\beta_3\,Q(1)$	21 357	21 360	− 3
180	184	${}_4\beta_4\,Q(1)$	21 084	21 079	+ 5
160	160	${}_1\beta_0\,Q(1)$	24 472	24 472	0
160	161	${}_2\beta_1\,Q(1)$	24 042	24 036	+ 6
160	162	${}_3\beta_2\,Q(1)$	23 620	23 614	+ 6
160	163	${}_4\beta_3\,Q(1)$	23 206	23 203	+ 3
147	147	${}_2\beta_0\,Q(1)$	26 557	26 557	0
147	148	${}_3\beta_1\,Q(1)$	26 003	25 997	+ 6
147	149	${}_4\beta_2\,Q(1)$	25 461	25 456	+ 5
174	174	${}_0\gamma_0\,Q(1)$	24 839	24 839	0
175	176	${}_1\gamma_1\,Q(1)$	24 512	24 510	+ 2
176	178	${}_2\gamma_2\,Q(1)$	24 200	24 197	+ 3
177	180	${}_3\gamma_3\,Q(1)$	23 903	23 905	− 2

Auch hier setzen wir $p' - p = 1, 2, 3$ usw. und erhalten die Folge ${}_1\alpha_0\,Q(1)$, ${}_2\alpha_1\,Q(1)$, ${}_3\alpha_2\,Q(1)$ usw. In der dritten Gruppe derselben Tabelle ist $j' = j - 2$ und wir schreiben $(j' - j)\,\nu_0 = (2240 + 2116)$ cm^{-1}, den von Richardson gefundenen Wert.

Die β- und γ-Banden sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Für alle diese Linien ist die Rotationsquantenzahl m' gleich 1. In unserer Anordnung bilden sie einen P-Zweig.

Setzen wir $p' - p$ gleich 1, während p verändert wird, so erhalten wir ein viel dichteres Liniensystem, das die Q-Zweige bildet. Diese sind für verschiedene m' in Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3.

p	p'		Berechnet ν in cm^{-1}	Beobachtet ν in cm^{-1}	Differenz
184	185	${}_1{}^{a_1}Q(1)$	16 329	16 331	− 2
181	182	${}_1{}^{a_1}Q(2)$	16 314	16 316	− 2
177	178	${}_1{}^{a_1}Q(3)$	16 294	16 295	− 1
172	173	${}_1{}^{a_1}Q(4)$	16 266	16 266	0
167	168	${}_1{}^{a_1}Q(5)$	16 233	16 230	+ 3
185	187	${}_2{}^{a_2}Q(1)$	16 058	16 060	− 2
183	185	${}_2{}^{a_2}Q(2)$	16 041	16 046	− 5
181	183	${}_2{}^{a_2}Q(3)$	16 022	16 025	− 3
179	181	${}_2{}^{a_2}Q(4)$	16 002	15 998	+ 4
175	177	${}_2{}^{a_2}Q(5)$	15 962	15 964	− 2
171	173	${}_2{}^{a_2}Q(6)$	15 915	15 920	− 5
163	164	${}_2{}^{a_1}Q(1)$	18 445	18 446	− 1
160	161	${}_2{}^{a_1}Q(2)$	18 421	18 425	− 4
157	158	${}_2{}^{a_1}Q(3)$	18 396	18 395	+ 1
153	154	${}_2{}^{a_1}Q(4)$	18 360	18 355	+ 5
148	149	${}_2{}^{a_1}Q(5)$	18 309	18 305	+ 4
178	179	${}_1{}^{\beta_1}Q(1)$	21 951	21 952	− 1
175	176	${}_1{}^{\beta_1}Q(2)$	21 936	21 937	− 1
171	172	${}_1{}^{\beta_1}Q(3)$	21 912	21 913	− 1
166	167	${}_1{}^{\beta_1}Q(4)$	21 878	21 881	− 3
161	162	${}_1{}^{\beta_1}Q(5)$	21 841	21 841	0
179	181	${}_2{}^{\beta_2}Q(1)$	21 654	21 651	+ 3
177	179	${}_2{}^{\beta_2}Q(2)$	21 634	21 637	− 3
175	177	${}_2{}^{\beta_2}Q(3)$	21 614	21 613	+ 1
173	175	${}_2{}^{\beta_2}Q(4)$	21 591	21 983	+ 8

Die Rechnungen wurden mit einer fünfstelligen Logarithmentafel ausgeführt; für M/m wurde 1800 und für R 1,0968 . 10^5 cm^{-1} angesetzt.

Man muß sich klar darüber bleiben, daß die Formel (14) nur eine erste Annäherung an die Wirklichkeit darstellt, und daher nicht über das ganze Bereich des Viellinienspektrums gelten kann. Es ist sehr wahrscheinlich, daß gewisse Bahnen des Serienelektrons in den Molekülrumpf eindringen. Unter diesen Umständen läßt sich die Wellengleichung nur lösen, wenn man über die Natur des Kraftfeldes spezielle Annahmen

macht, so wie es Heisenberg* bei seiner Behandlung des Heliumatoms getan hat. In diesem Zusammenhang wollen wir auch die neueren von Kemble und Zener**, Heitler und London*** und Ludloff**** vorgeschlagenen H_2-Molekülmodelle erwähnen. Diese Modelle leiden unter der dynamischen Unvollständigkeit, daß die Kerne als festgelegt betrachtet werden, während die dazu notwendigen Kräfte nicht beschrieben werden. Außerdem erklären sie nicht das Spektrum.

Wird das Serienelektron entfernt, so wird der Molekülrumpf davon praktisch nicht berührt, und die Energieniveaus werden durch Formel (13) ohne den ursprünglichen Rydbergterm gegeben. Dies Modell des ionisierten Moleküls ist grundverschieden von dem von Pauli† und Niessen††, in dem die beiden Kerne festliegen.

Sollte das Mullikensche††† Bild von dem Rumpf der komplizierteren zweiatomigen Moleküle richtig sein, so müssen wir erwarten, daß die sogenannten Rotationsschwingungsspektren besser durch eine Formel des Typs (14) dargestellt werden können. Sind M_1 und M_2 die Massen zweier Kerne und Z_e die effektive positive Ladung eines jeden, so läßt sich unter der Annahme, daß der mittlere Ort des Bindungselektrons nahe mit dem des Mittelpunktes des Kernabstandes $2r$ zusammenfällt, die Wellengleichung in der Form

$$\frac{1}{\mu}\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2}{h^2}\left\{E + \frac{(4Z - Z^2)}{2r}e^2\right\}\psi = 0$$

schreiben, wo $\mu = \dfrac{4M_1M_2}{M_1 + M_2}$ ist.

Der Eigenwert E ist gegeben durch

$$E = \frac{(4Z - Z^2)^2\mu}{2m} \cdot \frac{Rh}{p^2}. \tag{17}$$

Möglicherweise muß (17) empirisch modifiziert werden.

Mein Dank gebührt Herrn Dr. S. C. Kar für hilfreiche Kritik und guten Rat.

25. Juli 1929.

* W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **39**, 507, 1926.
** E. C. Kemble und C. Zener, Phys. Rev. (2) **33**, 512, 1929.
*** W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.
**** H. Ludloff, ebenda **55**, 304, 1929.
† W. Pauli, Ann. d. Phys. **68**, 177, 1922.
†† K. F. Niessen, ZS. f. Phys. **43**, 694, 1927.
††† R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925.

Über ein Gesetz, das verschiedene Eigenschaften ferromagnetischer Kristalle miteinander verknüpft.

Von **N. S. Akulov** in Moskau.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1929.)

Es werden die Formeln zur Berechnung 1. der Magnetostriktion, 2. der inneren Energiedichte, 3. der Fläche $\sigma - \sigma_0$ zwischen den Magnetisierungskurven auf dem Diagramm H, J_p und 4. der Normalkomponente J_n der Magnetisierung für beliebige Intensität und beliebige Richtung der Magnetisierung gegeben. — Außerdem werden hier 5. der Zusammenhang zwischen $\sigma - \sigma_0$ und der Normalkomponente und 6. die Beziehung zwischen Magnetisierungintensität und äußerer Feldstärke abgeleitet, welche für beliebige Magnetisierungsrichtung gelten. — Es werden weiter die Formeln zur Berechnung der Änderung des elektrischen Widerstandes von Kristallen unter dem Einfluß der Magnetisierung gegeben. — Alle erhaltenen Formeln sind in Übereinstimmung mit der Erfahrung. — Auf Grund dieser Formeln ist ein Gesetz festgestellt, welches die genannten ferromagnetischen Eigenschaften miteinander verknüpft.

Früher wurden die magnetischen Eigenschaften der Eiseneinkristalle im Falle der Sättigung betrachtet*.

Jetzt gehen wir zuerst zu den Nickeleinkristallen über, betrachten wieder den Fall der Sättigung und erweitern dann die Theorie auf den Fall beliebiger Magnetisierungsintensität.

Zur Berechnung der Grundformeln benutzen wir ebenso wie früher die Annahme, daß die innere magnetische Energiedichte formal als die Summe der Dipol- und der Quadrupolenergiedichte dargestellt werden kann:

$$T = U_{\text{dip}} + U_{\text{quad}}. \tag{1}$$

1. Nickeleinkristalle. Fall der Sättigung. Wie aus dem Folgenden ersichtlich wird**, ist die Quadrupolenergie von Nickeleinkristallen ebenso wie die der Eiseneinkristalle viel kleiner als die Dipolenergie. Wir können dementsprechend bei Berechnung der Magnetostriktion die Quadrupolenergie des Kristalls vernachlässigen. Dann kann man die früher aufgestellten allgemeinen Formeln für Elektro- und Magnetostriktion benutzen und sie auf das flächenzentrierte Gitter des Nickels anwenden.

---

* N. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928 (I); G. S. Mahayani, Phil. Trans. (A) **228**, 63, 1929; N. Akulov, ZS. f. Phys. **54**, 582, 1929 (II); **57**, 249, 1929 (III).

** K_0' und K sind viel kleiner als $\frac{2\pi}{3} J_m^2$.

Man erhält auf Grund derselben Rechnung wie im Falle der Eiseneinkristalle

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_s - \left(\frac{\delta l}{l}\right)_0 = -2\varkappa(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2). \tag{I}$$

Hier ist $\left(\frac{\delta l}{l}\right)_s$ die relative Längenänderung des Kristalls in der Magnetisierungsrichtung s. Der Index 0 deutet an, daß sich die gegebene Größe auf die Hauptachse bezieht.

Die s_i sind die Komponenten der Magnetisierungsrichtung nach den Hauptachsen des Kristalls.

In Fig. 1, 2, 3 sind die nach Formel (I) berechneten Werte und die Messungsergebnisse von S. Kaya* dargestellt.

Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist befriedigend.

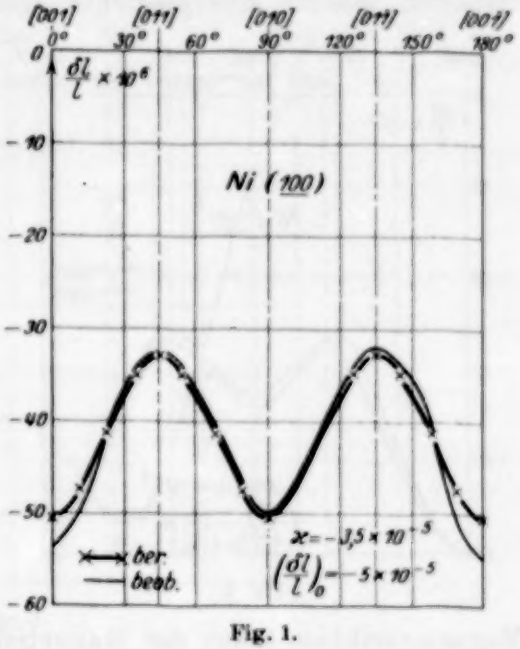


Fig. 1.

2. Die innere Energiedichte und die Fläche zwischen den Magnetisierungskurven. Die Dipolenergiedichte des flächenzentrierten Gitters ist ebenso wie die des körperzentrierten von der Magnetisierungsrichtung unabhängig:

$$U_{\text{dip}} = \frac{2\pi}{3} J_m^2. \tag{2}$$

Für die Quadrupolenergiedichte erhält man folgenden Ausdruck:

$$U_{\text{quad}} = K_0' + 2K(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2). \tag{3}$$

Die Berechnung und die Gestalt der Formel (3) sind dieselben wie im Falle der Eiseneinkristalle.

Aus (1), (2) und (3) folgt

$$T_s = T_0 + 2K(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2). \tag{4}$$

Oder da

$$\sigma - \sigma_0 = T - T_0, \tag{5}$$

wo

$$\sigma = \int_0^{J_m} H\, d J_p,$$

* S. Kaya, Sc. Rep. Töhoku Imp. Univ. 1928.

so erhält man

$$\sigma_s - \sigma_0 = 2K(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2). \qquad \text{(II)}$$

Die nach dieser Formel berechneten Kurven und die Größe der Fläche $\sigma_s - \sigma_0$ zwischen den Magnetisierungskurven H, J_p, die nach Messungsergebnissen von S. Kaya ermittelt wurden, sind in Fig. 4 dargestellt.

Aus (I) und (II) folgt, daß der früher aufgestellte Parallelismus zwischen innerer Energiedichte (oder Flächengröße $\sigma_s - \sigma_0$) und der

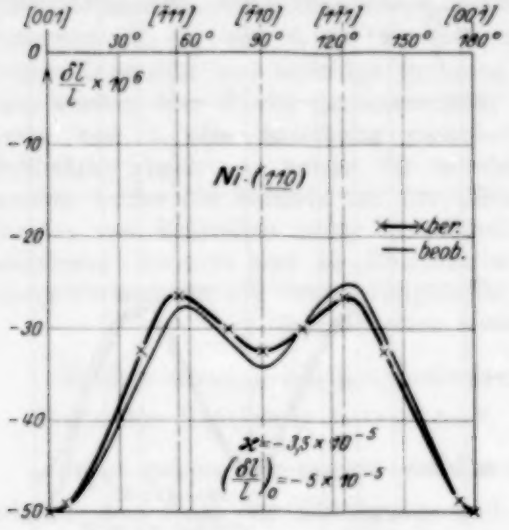


Fig. 2.

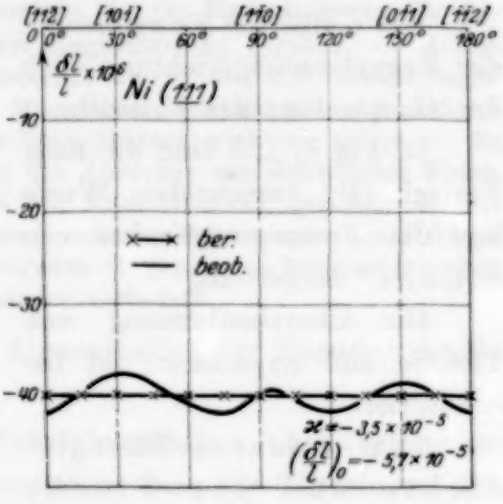


Fig. 3.

Magnetostriktion längs der Magnetisierungsrichtung auch für die Nickeleinkristalle gültig bleibt:

$$-\frac{1}{x}\left|\left(\frac{\delta l}{l}\right)_s - \left(\frac{\delta l}{l}\right)_0\right| = \frac{1}{K}(\sigma_s - \sigma_0). \qquad (6)$$

3. Die Normalkomponente der Magnetisierung. Die Mahayanische Formel für die Normalkomponente in der (100)-Ebene:

$$H J_n = K \sin 4\varphi, \qquad \text{(a')}$$

und die früher* aufgestellte Formel für J_n in der (110)-Ebene:

$$H J_n = \frac{K}{4}(2 \sin 2\varphi + 3 \sin 4\varphi), \qquad \text{(b')}$$

gelten nicht nur für Eisen-, sondern auch für Nickeleinkristalle. Daraus ist ersichtlich, daß die Gestalt der Formel für die innere magnetische Energie in den beiden Fällen dieselbe ist. Doch ist für Eiseneinkristalle der Parameter positiv, für Nickeleinkristalle dagegen negativ. Dementsprechend muß auch die Normalkomponente in allen Fällen ihr Vorzeichen ändern.

* N. Akulov, ZS. f. Phys. **57**, 249, 1929 (III).

Dieser Schluß stimmt mit der Erfahrung überein. Auch im allgemeinen sind die Formeln (a') und (b') in guter Übereinstimmung mit den Messungsergebnissen für Nickeleinkristalle von Sucksmith, Potter und Broadway* und von S. Kaya**.

4. Erweiterung der Theorie auf den Fall beliebiger Feldstärke. Die Grundlage der Theorie von P. Weiss bildet die Annahme, daß ferromagnetische Einkristalle unterhalb des Curiepunktes auch bei

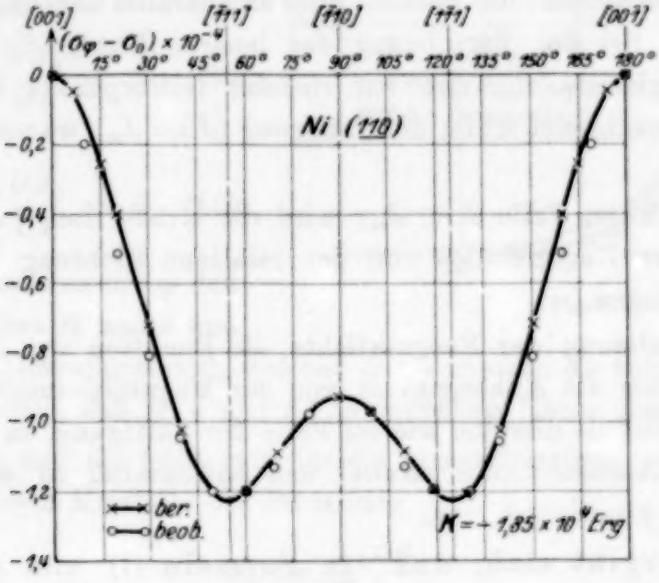


Fig. 4.

Abwesenheit des äußeren Feldes bis zur Sättigung magnetisiert sind. Gegen diese Annahme kann man gewisse Einwände erheben. Die Erfahrung zeigt, daß bei $H = 0$ die Parallel- und die Normalkomponente der Magnetisierung verschwinden, oder im allgemeinen klein sind.

Es ist a priori die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß dies durch irgendwelche Defekte im Kristallgitter verursacht ist. Doch hat man für diese Behauptung keine empirischen Grundlagen. Vielmehr zeigt die Erfahrung, daß solche Defekte die Koerzitivkraft und die Hysteresisverluste der Ferromagnetika verursachen.

Dementsprechend nehmen wir an, daß die Vektorsumme der Atommomente im Kristallgitter für $H = 0$ verschwindet.

Die Quantelung zeigt in der Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Gerlach und Stern bekanntlich für Gase, daß die Pro-

* Proc. Roy. Soc. **117**, 471, 1928.
** S. Kaya, l. c.

jektion eines beliebigen magnetischen Atommoments auf die Magnetisierungsrichtung $\mathfrak{s}$ eine Reihe von diskreten Werten annehmen kann.

Wir nehmen an, daß dies nicht nur für Gase, sondern auch für feste Körper gilt. Dabei wird für Ferromagnetika die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer positiven (und also auch einer negativen) Projektion eine gewisse Funktion der Feldstärke sein.

Zur Vereinfachung der Aufgabe betrachten wir den Fall, daß ein beliebiges Atommoment nur parallel oder antiparallel der Magnetisierungsrichtung sei. Bei der Berechnung der inneren Energiedichte summiert man die Energieteile, die sich auf einzelne Gitterpunkte beziehen. In dem früher berechneten Falle der Sättigung ($J = J_m$) waren sie einander gleich.

Jetzt, d. h. im Falle $J < J_m$, wird die Größe und das Vorzeichen eines beliebigen Energieteiles von der relativen Richtung der Nachbarmomente abhängen.

Die Berechnung der Energiedichte als Funktion von J ist kompliziert. Was aber die Abhängigkeit von der Magnetisierungsrichtung anbetrifft, so bleibt sie dieselbe wie im Falle der Sättigung, da nach unserer Annahme die Atommomente parallel und antiparallel zu ein und demselben Vektor $\mathfrak{s}$ gerichtet sind.

Somit ergibt sich, daß die Formeln (I) und (4) für die Magnetostriktion und die Energiedichte des Kristalls für beliebige J gültig bleiben.

Dabei werden $\varkappa$ und k gewisse Funktionen der Magnetisierungsintensität. Von der Magnetisierungsrichtung $\mathfrak{s}$ werden sie unabhängig. Bezeichnen wir jetzt durch $\sigma - \sigma_0$ die Fläche zwischen zwei Magnetisierungskurven im Diagramm H, J_p und der Geraden, welche der H-Achse parallel ist und durch den gegebenen Punkt J_p geht, so gilt für beliebige J:

$$\sigma - \sigma_0 = T - T_0. \tag{7}$$

Aus (7) und (4) folgt, daß die Formel (II) auch auf beliebiges J angewandt werden kann.

Dies Resultat steht im Einklang mit der Erfahrung. Die Kurven für $\sigma_s - \sigma_0$, die den verschiedenen J entsprechen, unterscheiden sich voneinander nur dem Maßstabe nach.

Zwischen der Fläche $\sigma - \sigma_0$ und der Komponente J_n kann man eine Beziehung ableiten, welche für beliebige J und $\mathfrak{s}$ und für alle ferromagnetischen Kristalle gilt.

Wenn ein Kristall sich im äußeren Magnetfelde befindet, so muß er in solcher Richtung und bis zu solcher Intensität magnetisiert sein, daß die Summe der inneren und der äußeren Potentialenergie den kleinsten Wert annimmt.

Wir haben also

$$\delta T - H \delta J_p = 0; \quad (8)$$

daraus ergibt sich:

$$\frac{\partial T}{\partial J} - H \frac{\partial J_p}{\partial J} = 0 \quad (9)$$

und

$$\frac{\partial T}{\partial \mathfrak{s}} - H \frac{\partial J_p}{\partial \mathfrak{s}} = 0. \quad (10)$$

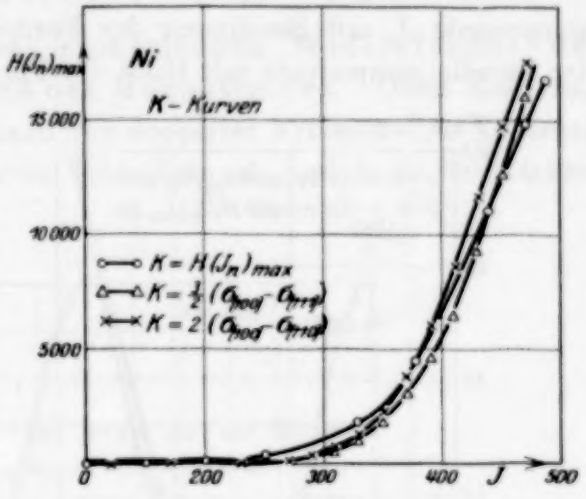


Fig. 5.

Wir bezeichnen mit φ den Winkel zwischen H und $\mathfrak{s}$ und mit $d\varphi$ den Elementarwinkel, welcher der Variation $\delta\mathfrak{s}$ entspricht; dabei wird angenommen, daß H, $\mathfrak{s}$ und $\delta\mathfrak{s}$ in derselben Ebene liegen.

Aus (10) und (5) folgt dann für die Symmetrieebenen des beliebigen ferromagnetischen Kristalls die Beziehung

$$J_n = \frac{1}{H} \frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}, \quad \text{(III)}$$

und man erhält aus (III) und (II), daß die Formeln (a'), (b') für beliebiges J gelten.

Man muß dabei bemerken, daß, wenn H in der (111)-Ebene liegt, das nicht bedeutet, daß auch der Vektor $\mathfrak{s}$ in derselben Ebene liegen muß. Das trifft vielmehr nur für den Fall der (100)- und (110)-Ebenen zu. Darum ist die Formel (c') meiner vorhergehenden* Mitteilung nur auf stärkere Felder anwendbar. Die Anwendbarkeit der Formeln (a'), (b') für beliebige J wird durch die Erfahrung bestätigt.

Die von verschiedenen Forschern gegebenen Kurven für J_n beziehen sich auf den Fall $H = \text{const}$. Dabei wird der Winkel ψ zwischen der Feldstärke und der Hauptachse als eine unabhängige Veränderliche angenommen.

Die Maxima dieser Kurven entsprechen nicht ein und demselben ψ. Wenn man aber diese Messungsergebnisse auf $J = \text{const}$ umrechnet und als unabhängige Veränderliche den Winkel $\varphi = \psi - \arcsin J_n/J$ an-

* N. Akulov, ZS. f. Phys. **57**, 249, 1929 (III).

nimmt, so erhält man Kurven, welche sich voneinander innerhalb der Grenzen der Messungsfehler nur dem Maßstabe nach unterscheiden.

Die Abhängigkeit des Parameters K von J kann nach der Normalkomponente J_n mit Benutzung der Formeln (a'), (b') einerseits und nach der Parallelkomponente mit Hilfe der Formeln (II) andererseits bestimmt

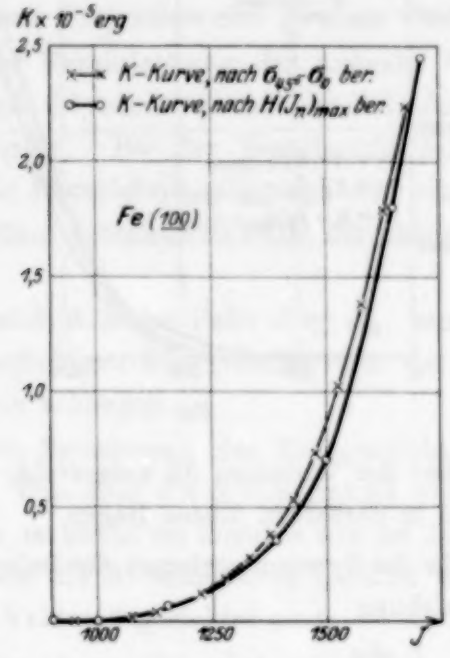


Fig. 6.

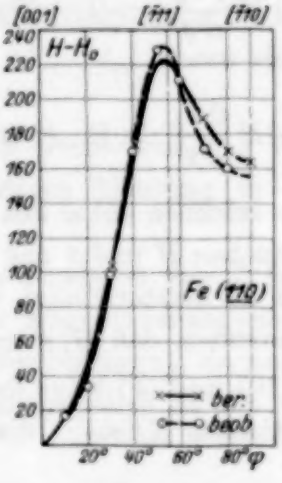


Fig. 7.

werden. Dabei erhält man gut miteinander übereinstimmende Kurven (siehe Fig. 6 und 7).

5. Über die Beziehung zwischen Feldstärke und Magnetisierungsintensität. Aus (9) und (4) ergibt sich die folgende wichtige Formel:

$$H_s - H_0 = 2a(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2), \tag{11}$$

wo

$$a = \frac{dK}{dJ}\,\frac{dJ}{dJ_p}. \tag{12}$$

H_0 und H_s sind die Feldstärken, welche zur Magnetisierung des Kristalls bis zur Intensität J in den Richtungen [100] und s notwendig sind.

Wenn s mit einer der Symmetrieachsen [110] oder [111] zusammenfällt, so ist $J_n = 0$, d. h. $\frac{dJ}{dJ_p} = 1$.

In anderen Fällen ist die Differenz $\frac{dJ}{dJ_p} - 1$ im allgemeinen kleiner als 0,02 (2 %). Der Parameter a kann also unmittelbar aus der K-Kurve bestimmt werden.

Die nach Formel (11) für $J = 1500$ berechneten Differenzen $H - H_0$ sind in Fig. 8 eingetragen. Die Kreuze entsprechen den Messungsergebnissen von K. Honda und S. Kaya*.

6. Die Änderung des elektrischen Widerstandes des Kristalls unter dem Einfluß des Magnetfeldes. Diese Änderung des elektrischen Widerstandes kann von doppelter Art sein. Die Änderung einer Art hängt von der äußeren Feldstärke ab und kann für stärkere

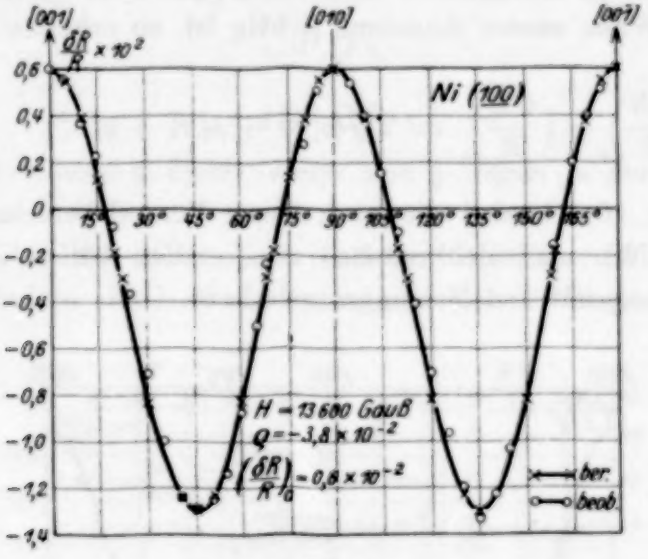


Fig. 8.

Magnetfelder in para- und diamagnetischen Kristallen beobachtet werden. Diese Erscheinung in starken Feldern wurde bekanntlich von P. Kapitza untersucht.

Im Falle der ferromagnetischen Kristalle hängt der Widerstand des Kristalls von der Magnetisierungsintensität ab. Wenn der Kristall bis zur Sättigung magnetisiert ist, so ändert sich der Widerstand bei der Verstärkung des äußeren Feldes in erster Näherung nicht mehr.

In Fig. 8, 9, 10 entsprechen die Kreise den Messungsergebnissen von S. Kaya für Nickeleinkristalle für den Fall, daß die Richtung des elektrischen Stromes relativ zu den Hauptachsen des Kristalls unverändert bleibt.

Man dreht dabei den Kristall um die Stromrichtung als Drehachse in dem homogenen Magnetfelde. Die Feldrichtung bleibt quer zur Stromrichtung (Quereffekt).

* Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (1) **15**, 721, Nov. 1926.

Wir nehmen versuchsweise an, daß die Änderung des elektrischen Widerstandes und die Magnetostriktion durch eine der Gleichung (6) analoge Beziehung* verknüpft sind, d. h.

$$\frac{\left(\frac{\delta R}{R}\right)_s - \left(\frac{\delta R}{R}\right)_0}{\varrho} = \frac{\left(\frac{\delta l}{l}\right)_s - \left(\frac{\delta l}{l}\right)_0}{\varkappa}. \tag{13}$$

Hier ist ϱ ein Parameter, der von der Magnetisierungsrichtung unabhängig ist. Wenn unsere Annahme richtig ist, so erhalten wir aus (13) und (I)

$$\left(\frac{\delta R}{R}\right)_s - \left(\frac{\delta R}{R}\right)_0 = 2\,\varrho\,(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2). \tag{IV}$$

In Fig. 9, 10, 11 sind die nach dieser Formel berechneten Kurven aufgetragen. Wie man sieht, stehen sie in allen Fällen in sehr guter Übereinstimmung mit den Messungsergebnissen.

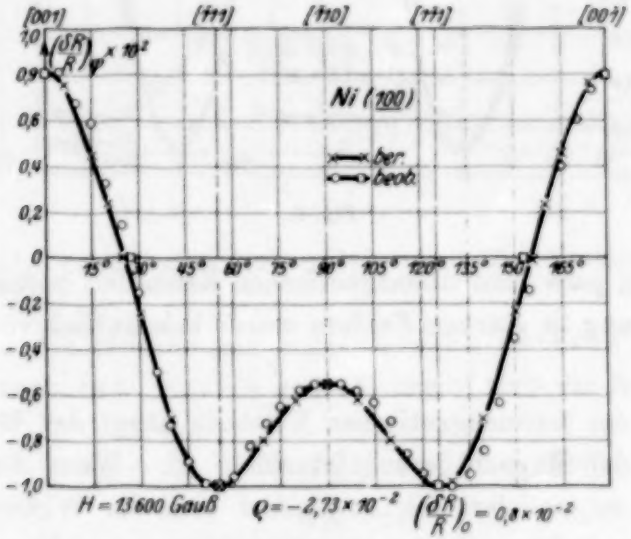


Fig. 9.

Im allgemeinen hängt der Parameter ϱ von dem Winkel zwischen Stromrichtung und Feldrichtung ab. Die Formel (III) ist nur bei konstanter Stromrichtung anwendbar.

Einige empirische Angaben sprechen aber für die Anwendbarkeit der Formel (III) auch auf den Longitudinaleffekt, d. h. auf den Fall, daß

* Diese Beziehung kann nicht durch das Ohmsche Gesetz erklärt werden, da $\frac{\delta R}{R}$ und $\frac{\delta l}{l}$ verschiedene Größenordnungen haben.

die Strom- und Feldrichtungen parallel sind. Aus (III) erhalten wir nämlich

$$\frac{\left(\frac{\delta R}{R}\right)_{[111]} - \left(\frac{\delta R}{R}\right)_0}{\left(\frac{\delta R}{R}\right)_{[110]} - \left(\frac{\delta R}{R}\right)_0} = \frac{4}{3}. \tag{14}$$

Andererseits bekommt man aus den Messungsergebnissen von L. Webster und von S. Kaya für diese Verhältnisse die Werte

1,40 (Fe)

und

1,27 (Ni).

Die Abweichungen dieser Werte von $\frac{4}{3}$ liegen in den Grenzen der Messungsfehler.

Wir wenden uns wieder zum Fall der beliebigen Feldstärke. Die Messungsergebnisse von L. Webster zeigen, daß für Eiseneinkristalle die

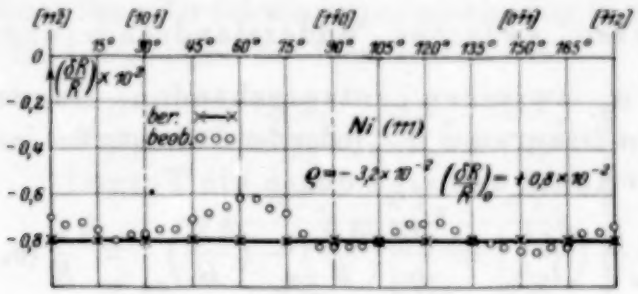


Fig. 10.

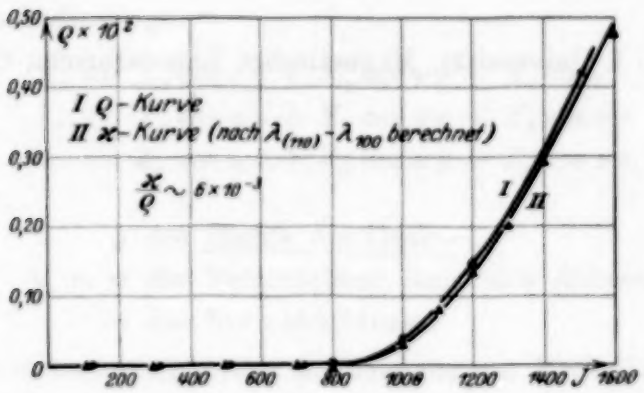


Fig. 11.

Formel (IV) nicht nur bei Sättigungsmagnetisierung, sondern annähernd auch bei beliebigem J anwendbar ist. Man erhält nämlich für das Verhältnis (14) nicht weit von $\frac{4}{3}$ abweichende Werte.

Wir können also ϱ als Funktion von J berechnen (Fig. 11). Man bekommt dabei eine Kurve von derselben Gestalt wie die $\varkappa$-Kurve (Fig. 11). Mit anderen Worten erhalten wir die folgende Beziehung:

$$\frac{\varkappa}{\varrho} = \text{const.} \tag{15}$$

Die Werte des Parameters $\varkappa$ wurden nach Messungsergebnissen von K. Honda und Mashiyama mit Hilfe der Formel (I) berechnet.

7. Das Gesetz von der magnetischen Anisotropie der Eisen- und Nickeleinkristalle. Aus (I), (II) und (III) erhalten wir folgendes Gesetz: Magnetisiert man den Kristall bis zu einer gewissen Intensität zuerst in der Richtung der Hauptachse und dann bis zu derselben Intensität in beliebigen anderen Richtungen gegen die Hauptachsen des Kristalls, so sind die Differenzen zwischen den entstehenden relativen Längenänderungen $\frac{\delta l}{l}$ des Kristalls (parallel der Magnetisierungsrichtung) und die Differenzen zwischen Widerstandsänderungen $\frac{\delta R}{R}$ der Fläche $\sigma - \sigma_0$ zwischen entsprechenden Magnetisierungskurven in dem Diagramm HJ_p (oder der Änderung der inneren Energiedichte) proportional und sind durch die Formel

$$\frac{1}{\varkappa}\left|\left(\frac{\delta l}{l}\right)_s - \left(\frac{\delta l}{l}\right)_0\right| = \frac{1}{\varrho}\left|\left(\frac{\delta R}{R}\right)_s - \left(\frac{\delta R}{R}\right)_0\right| = \frac{1}{K}(\sigma_s - \sigma_0)$$
$$= 2(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2)$$

bestimmt.

Moskau, I. Universität, Magnetisches Laboratorium, Oktober 1929.

Die Schwingungen der Quarzlamelle.

Von **A. Lissütin** in Leningrad.

(Eingegangen am 14. November 1929.)

In der vorliegenden Arbeit werden die Schwingungen der rechtwinkligen Quarzlamelle gleichzeitig in zwei Richtungen untersucht. Die Lösungen für die Verschiebungen nach den Achsen werden in der Form der trigonometrischen Reihe erhalten. Die Grenzbedingungen für die Möglichkeit der Schwingungen bedingt die Notwendigkeit der rationellen Beziehung der Lamellenseiten. Es wurde der Fall des Gleichgewichts der Quarzlamelle in einem elektrischen Felde untersucht.

M. v. Laue* und Sokoloff** haben die Aufgabe der Schwingungen des Quarzstabes gelöst.

In einem Aufsatz hat Andrejeff*** Gleichungen der Schwingungen der Quarzlamelle aufgestellt, indem er sich auf nur eine Schwingungsrichtung beschränkte.

1. Zur Behandlung der Schwingungen gleichzeitig in zwei Richtungen benutzen wir die Gleichungen der Elastizitätstheorie:

$$\left.\begin{aligned} \varrho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= -\frac{\partial X_x}{\partial x} - \frac{\partial X_y}{\partial y} - \frac{\partial X_z}{\partial z}, \\ \varrho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= -\frac{\partial Y_x}{\partial x} - \frac{\partial Y_y}{\partial y} - \frac{\partial Y_z}{\partial z}, \\ \varrho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} &= -\frac{\partial Z_x}{\partial x} - \frac{\partial Z_y}{\partial y} - \frac{\partial Z_z}{\partial z}, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

mit den Grenzbedingungen

$$\left.\begin{aligned} X_\nu &= X_x \cos \nu x + X_y \cos \nu y + X_z \cos \nu z, \\ Y_\nu &= Y_x \cos \nu x + Y_y \cos \nu y + Y_z \cos \nu z, \\ Z_\nu &= Z_x \cos \nu x + Z_y \cos \nu y + Z_z \cos \nu z. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Hier ist

ϱ die Dichte des Quarzes,

u, v, w die Verschiebung längs den Achsen,

ν die Normalrichtung.

Dabei besteht zwischen den Spannungen das Verhältnis

$$X_y = Y_x, \quad Y_z = Z_y, \quad Z_x = X_z. \tag{3}$$

---

* M. v. Laue, ZS. f. Phys. **34**, 347, 1925.

** N. N. Sokoloff, ebenda **50**, 385, 1928.

*** S. J. Andrejeff. Russ. ZS. f. angew. Phys. **5**, 119, 1928 (Russisch).

Um die Gleichungen der mechanischen Schwingungen der Quarzlamellen zu bekommen, haben wir zwei Möglichkeiten, entweder

a) die Verschiebungen in Richtung der z-Achse gleich Null zu setzen, oder

b) die Mittelwerte der Spannungen $\overline{X}_z = \overline{Y}_z = Z_z = 0$ einzuführen.

Wir wollen zunächst die erste Möglichkeit untersuchen.

Das Verhältnis zwischen den Deformationen und den Spannungen ist nach Hooke für einen elastischen Körper

$$\left.\begin{aligned} -X_x &= c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{13}z_z + c_{14}y_z + c_{15}z_x + c_{16}x_y, \\ -Y_y &= c_{21}x_x + \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ -X_y &= c_{61}x_x \dots\dots\dots\dots\dots\dots c_{66}x_y, \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

wo

$$\left.\begin{aligned} x_x &= \frac{\partial u}{\partial x}, \qquad y_y = \frac{\partial v}{\partial y}, \qquad z_z = \frac{\partial w}{\partial z}, \\ y_z &= \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}, \quad z_x = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}, \quad x_y = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Indem wir die Tabelle der Quarzkonstanten s_{ik}* benutzen, erhalten wir statt der Gleichungen (1) für eine rechtwinklige Lamelle

$$\left.\begin{aligned} \varrho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= c_{11}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{1}{2}(c_{11}+c_{12})\frac{\partial^2 v}{\partial x\,\partial y}, \\ \varrho\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + c_{11}\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{1}{2}(c_{11}+c_{12})\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial y}. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Hier nehmen wir an, daß u, v nur von x, y, t abhängen. Indem wir weiter voraussetzen, daß wir an den Enden keine äußeren Kräfte angewandt haben, erhalten wir die Grenzbedingungen

$$\left.\begin{aligned} -X_x = 0 &= c_{11}\frac{\partial u}{\partial x} + c_{12}\frac{\partial v}{\partial y}, \\ -X_y = -Y_x = 0 &= \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}, \end{aligned}\right\} \text{ für } x = \pm a.$$

$$\left.\begin{aligned} -Y_y = 0 &= c_{12}\frac{\partial u}{\partial x} + c_{11}\frac{\partial v}{\partial y}, \\ -X_y = -Y_x = 0 &= \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}, \end{aligned}\right\} \text{ für } y = \pm b. \quad (7)$$

---

* $\begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ & & c_3 & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{44} & c_{14} \\ & & & & & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) \end{matrix}$

Wir wenden uns jetzt zu der zweiten Möglichkeit. Da wir die Mittelwerte der Spannungen, die an die z-Achse gebunden sind, gleich Null annehmen, erhalten wir aus der Gleichung (4) ein Verhältnis zwischen den Deformationen des Quarzes.

$$\left.\begin{aligned} \bar{z}_z &= -\frac{c_{13}}{c_{33}}(\bar{x}_x + \bar{y}_y), \\ \bar{y}_z &= -\frac{c_{14}}{c_{44}}(\bar{x}_x - \bar{y}_y), \\ \bar{x}_z &= -\frac{c_{14}}{c_{44}}\bar{x}_y. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Indem wir ferner die Verhältnisse (8) in X_x, Y_y und X_y einsetzen, finden wir

$$\left.\begin{aligned} -\bar{X}_x &= \left(c_{11} - \frac{c_{13}^2}{c_{33}} - \frac{c_{14}^2}{c_{44}}\right)\bar{x}_x + \left(c_{12} - \frac{c_{13}^2}{c_{33}} + \frac{c_{14}^2}{c_{44}}\right)\bar{y}_y, \\ -\bar{Y}_y &= \left(c_{12} - \frac{c_{13}^2}{c_{33}} + \frac{c_{14}^2}{c_{44}}\right)\bar{x}_x + \left(c_{11} - \frac{c_{13}^2}{c_{33}} - \frac{c_{14}^2}{c_{44}}\right)\bar{y}_y, \\ -\bar{X}_y &= \frac{1}{2}\left(c_{11} - c_{12} - \frac{2c_{14}^2}{c_{44}}\right)\bar{x}_y. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Durch den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2}\left(c_{11} - c_{12} - \frac{2c_{14}^2}{c_{44}}\right) &= \mu', \\ \left(c_{12} - \frac{c_{13}^2}{c_{33}} + \frac{c_{14}^2}{c_{44}}\right) &= \lambda' \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

nehmen die Gleichungen (9) die Formen

$$\left.\begin{aligned} -X_x &= \lambda'(\bar{x}_x + \bar{y}_y) + 2\mu'\bar{x}_x, \\ -\bar{Y}_y &= \lambda'(\bar{x}_x + \bar{y}_y) + 2\mu'\bar{y}_y, \\ -\bar{X}_y &= \mu'\bar{x}_y \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

an. Wir sehen, daß unsere Aufgabe zu dem Problem eines isotropen Körpers geführt hat.

In unserem Falle werden die Bewegungsgleichungen für mittlere Verschiebungen

$$\left.\begin{aligned} -\varrho\frac{\partial^2\bar{u}}{\partial t^2} &= \frac{\partial\bar{X}_x}{\partial x} + \frac{\partial\bar{X}_y}{\partial y}, \\ -\varrho\frac{\partial^2\bar{v}}{\partial t^2} &= \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial\bar{Y}_y}{\partial y} \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

sein, oder durch Einführung der Verschiebungen auf der rechten Seite

$$\left.\begin{aligned} \varrho\frac{\partial^2\bar{u}}{\partial t^2} &= (\lambda'+\mu')\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\bar{u}}{\partial x}+\frac{\partial\bar{v}}{\partial y}\right)+\mu'\Delta\bar{u},\\ \varrho\frac{\partial^2\bar{v}}{\partial t^2} &= (\lambda'+\mu')\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial\bar{u}}{\partial x}+\frac{\partial\bar{v}}{\partial y}\right)+\mu'\Delta\bar{u}.\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Wir wollen statt u und v einführen ϑ und ω gemäß den Beziehungen

$$\vartheta=\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}\quad\text{und}\quad\omega=\frac{\partial v}{\partial x}-\frac{\partial u}{\partial y}. \tag{14}$$

Die Gleichungen (13) erhalten dann die Form

$$\left.\begin{aligned} \varrho\frac{\partial^2\vartheta}{\partial t^2} &= (\lambda'+2\mu')\Delta\vartheta,\\ \varrho\frac{\partial^2\omega}{\partial t^2} &= \mu'\Delta\omega.\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Die Grenzbedingungen werden mittels der zweiten Ableitungen ausgedrückt:

$$\left.\begin{aligned} (\lambda'+2\mu')\left[(\lambda'+2\mu')\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2}+\lambda\frac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2}\right]-2\mu'\frac{\partial^2\omega}{\partial x\,\partial y} &= 0,\\ (\lambda'+2\mu')\left[(\lambda'+2\mu')\frac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2}+\lambda\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2}\right]+2\mu'\frac{\partial^2\omega}{\partial x\,\partial y} &= 0,\\ -2(\lambda'+2\mu')\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x\,\partial y}+\mu'\left(\frac{\partial^2\omega}{\partial y^2}-\frac{\partial^2\omega}{\partial x^2}\right) &= 0.\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Wenn wir auf den linken Seiten der Gleichungen (13) u und v beibehalten, so erhalten wir die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \varrho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= (\lambda'+2\mu')\frac{\partial\vartheta}{\partial x}-\mu'\frac{\partial\omega}{\partial y},\\ \varrho\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= (\lambda'+2\mu')\frac{\partial\vartheta}{\partial y}+\mu'\frac{\partial\omega}{\partial x}\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

und die Grenzbedingungen

$$\left.\begin{aligned} -X_x=0 &= 2\mu'\frac{\partial u}{\partial x}+\lambda'\vartheta\quad\text{für } x=\pm a,\\ -Y_y=0 &= 2\mu'\frac{\partial v}{\partial y}+\lambda'\vartheta\quad\text{für } y=\pm b,\\ -X_y=0 &= \frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\quad\text{für } x=\pm a \text{ und } y=\pm b.\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

2. Diskussion der Lösung (6) mit den Grenzbedingungen (7). Wir wollen die Lösung in der Form eines Produktes einer nur von x

abhängigen Funktion mit einer Funktion nur von y bzw. nur von t suchen, d. h.

$$\left.\begin{aligned} u &= A\,X\,Y\,T, \\ v &= B\,X_1\,Y_1\,T. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Die Gleichungen (6) stellen sich in der Form

$$\left.\begin{aligned} A\varrho\frac{T''}{T} &= Ac_{11}\frac{X''}{X} + A\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})\frac{Y''}{Y} + B\frac{1}{2}(c_{11}+c_{12})\frac{X_1'Y_1'}{XY}, \\ B\varrho\frac{T''}{T} &= B\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})\frac{X_1''}{X_1} + Bc_{11}\frac{Y_1''}{Y_1} + A\frac{1}{2}(c_{11}+c_{12})\frac{X'Y'}{X_1Y_1} \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

dar, folglich ist

$$\frac{T''}{T} = \omega^2, \quad \frac{X''}{X} = \alpha^2, \quad \frac{Y''}{Y} = \beta^2, \tag{21}$$

wo ω^2, α^2 und β^2 konstant sind.

Es ist ersichtlich, daß

$$\frac{X_1''}{X_1} = \alpha^2 \quad \text{und} \quad \frac{Y_1''}{Y_1} = \beta^2. \tag{21a}$$

Die charakteristischen Gleichungen (6) werden

$$\left.\begin{aligned} \varrho\,\omega^2 A &= c_{11}\alpha^2 A + \tfrac{1}{2}(c_{11}-c_{12})\beta^2 A + \tfrac{1}{2}(c_{11}+c_{12})\alpha\beta B, \\ \varrho\,\omega^2 B &= \tfrac{1}{2}(c_{11}-c_{12})\alpha^2 B + c_{11}\beta^2 B + \tfrac{1}{2}(c_{11}+c_{12})\alpha\beta A. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Damit die Gleichungen (22) keine Nullösung für A und B erhalten, ist es notwendig, die Determinante gleich Null zu setzen. Somit ist

$$\left.\begin{aligned} \frac{2\varrho\,\omega^2}{c_{11}-c_{12}} &= (\alpha^2+\beta^2)_1, \\ \frac{\varrho\,\omega^2}{c_{11}} &= (\alpha^2+\beta^2)_2. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Indem wir den Wert ω in (22) einsetzen, erhalten wir die Beziehungen zwischen A und B.

$$\left.\begin{aligned} B &= -\frac{\alpha}{\beta}A \quad \text{für die erste Wurzel,} \\ B &= \frac{\beta}{\alpha}A \quad \text{für die zweite Wurzel.} \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Die Verhältnisse (21) und (22) beweisen, daß unsere Lösung eine trigonometrische Form haben muß. Hier werden wir die Lösung in der Form

$$\left.\begin{aligned} u &= A\cos\alpha x\sin\beta y\,e^{i\omega t}, \\ v &= -\frac{\alpha}{\beta}A\sin\alpha x\cos\beta y\,e^{i\omega t} \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

suchen. Indem wir die Lösung (25) in die Grenzbedingungen (7) einsetzen, erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} -c_{11} A\alpha \sin\alpha a \sin\beta y + A c_{12} \beta \frac{\alpha}{\beta} \sin\alpha a \sin\beta y = 0, \\ -c_{12} A\alpha \sin\alpha x \sin\beta b + c_{11} A\beta \frac{\alpha}{\beta} \sin\alpha x \sin\beta b = 0. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Daraus folgt, daß

$$\sin\alpha a = 0, \quad \sin\beta b = 0 \tag{27}$$

ist, d. h.

$$\alpha = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2 \cdots,$$

$$\beta = \frac{m\pi}{b}, \quad m = 1, 2 \cdots.$$

Die Gleichungen $\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}$ ergeben für $x = \pm a$ und $y = \pm b$

$$\left.\begin{aligned} \beta A \cos\alpha a \cos\beta y - \frac{\alpha^2}{\beta} A \cos\alpha a \cos\beta y = 0, \\ \beta A \cos\alpha x \cos\beta b - \frac{\alpha^2}{\beta} A \cos\alpha x \cos\beta b = 0. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Da

$$\cos\alpha a = 1,$$
$$\cos\beta b = 1,$$

so folgt aus (28), daß

$$\alpha^2 = \beta^2,$$

d. h.

$$\frac{n\pi}{a} = \pm \frac{m\pi}{b}. \tag{29}$$

Wir haben somit folgendes Resultat erhalten: damit in der Lamelle gleichzeitig Schwingungen nach den beiden Achsen mit derselben Frequenz stattfinden, ist es notwendig, daß die Beziehungen zwischen den Seiten der rechtwinkligen Lamelle rational sind, d. h. die Dimensionsverhältnisse der Lamelle müssen $\frac{a}{b} = 1$, $\frac{a}{b} = \frac{1}{2}$, $\frac{a}{b} = \frac{2}{3}$ usw. sein. Die Schwingungen werden am intensivsten nur dann sein, wenn die Dimensionen der Lamelle im Verhältnis der kleinen ganzen Zahlen stehen. Indem wir z. B. annehmen, daß die Seiten a und b der Lamelle in dem Verhältnis $a = 2b$ zueinander stehen, ist $\frac{n\pi}{2b} = \frac{m\pi}{b}$, d. h. $n = 2m$. Wenn wir dem m die Werte der ganzen Zahlen zuschreiben, kann n nur geradzahlige Werte annehmen.

Wir wollen R, p und q nach folgenden Beziehungen einführen:

$$m = qR, \quad n = pR, \quad \text{wo} \quad R = 1, 2 \cdots.$$

Das Verhältnis (29) ergibt, daß $aq = bp$.

Die allgemeine Lösung für u und v wird in diesem Falle

$$\left.\begin{aligned} u &= \sum_R A_R \cos\frac{pR\pi}{a} x \sin\frac{qR\pi}{b} y\, e^{i\sqrt{\frac{c_{11}-c_{12}}{\varrho}}\, p\frac{R\cdot\pi}{a}\cdot t}, \\ v &= -\sum_R A_R \sin\frac{pR\pi}{a} x \cos\frac{qR\pi}{b} y\, e^{i\sqrt{\frac{c_{11}-c_{12}}{\varrho}}\, \frac{qR\pi}{b} t} \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

sein.

3. **Untersuchung einiger Gleichgewichtslagen der Quarzlamelle im elektrischen Felde.** Voigt* gibt ein Potential für Quarz im elektrischen Felde:

$$\xi = -(e_{11} x_x - e_{11} y_y + e_{14} y_z) E_x + (e_{14} z_x + e_{11} x_z) E_y, \quad (31)$$

wo e_{ik} die piezoelektrische Konstante des Quarzes ist, für welche Voigt folgende Tabelle gibt:

e_{11}	$-e_{11}$	0	0	0	0*
0	0	0	0	e_{14}	$-e_{14}$
0	0	0	0	0	0

Hier ist E das elektrische Feld mit den Komponenten E_x, E_y, E_z, und x_x, y_y ... sind die Deformationen. Indem wir das elektrische Feld längs der x-Achse richten, erhalten wir die Maxwellsche Spannung als eine Ableitung nach den Deformationen. Die entstehenden mechanischen Kräfte werden der absoluten Größe nach den Maxwellschen Spannungen gleich, aber von entgegengesetztem Vorzeichen sein. Damit bekommen wir aus (31)

$$Z_z = Z_x = X_y = 0 \quad (32)$$

und

$$X_x \neq 0, \quad Y_y \neq 0, \quad Y_z \neq 0.$$

Besonders wichtig ist die Gleichung $X = 0$, weil wir dann die Beziehung zwischen den Verschiebungen $\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = 0$ erhalten. Statt der Gleichungen (6) aus (1) erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \varrho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= c_{11}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - c_{12}\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \\ \varrho\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= -c_{12}\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + c_{11}\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}. \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

* W. Voigt, Lehrbuch d. Kristall-Phys., 1910.

Für dieselbe Lamelle (xy), aber in der Richtung des Feldes nach der y-Achse, erhalten wir aus (31) nur X_y und Z_x von Null verschiedene Spannungen. Indem wir die Spannungen durch Verschiebungen ausdrücken, finden wir in diesem Falle die Bewegungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \varrho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y}, \\ \varrho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y}. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Wenn wir für die Lamelle (zx) nur diejenigen Spannungen in Betracht ziehen, die bei der Richtung des Feldes in der y-Achse entstehen können, erhalten wir aus (31) die vom Nullwert abweichenden Spannungen Z_x und X_y. In derselben Weise finden wir, wenn wir die Spannungen durch die Verschiebungen ausdrücken, die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \varrho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= -\frac{c_{44} c_{11}}{c_{13}} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c_{44} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \\ \varrho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} &= c_{44} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - \frac{c_{44} c_{13}}{c_{11}} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Aus den piezoelektrischen Konstanten ist ersichtlich, daß, wenn wir das elektrische Feld längs der z-Achse gerichtet hätten, wir keinen Effekt erhalten haben würden. Im Falle des Gleichgewichts sind die linken Seiten der Gleichungen (33), (34), (35) gleich Null, und man findet

$$\left.\begin{aligned} 0 &= c_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - c_{12} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \\ 0 &= -c_{12} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + c_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}. \end{aligned}\right\} \tag{33a}$$

$$\left.\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y}, \\ 0 &= \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y}. \end{aligned}\right\} \tag{34a}$$

$$\left.\begin{aligned} 0 &= -\frac{c_{44} c_{11}}{c_{13}} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c_{44} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \\ 0 &= c_{44} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - \frac{c_{44} c_{13}}{c_{11}} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}. \end{aligned}\right\} \tag{35a}$$

Wir untersuchen die beiden letzten Gleichungen (35a). Da Veränderungen der Verschiebung w längs der z-Achse nicht beobachtet werden, so kann das Glied $\frac{\partial^2 w}{\partial z^2}$ fortgelassen werden. Da ferner in unserem Falle

$Z_z = 0$ ist, so erhalten wir, indem wir die Verschiebungen einführen, $c_{13}\frac{\partial u}{\partial x} + c_{33}\frac{\partial w}{\partial z} = 0$. Folglich ist $\frac{\partial u}{\partial x} = 0$. Schließlich erscheint (35a) in der Form

$$\left.\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \\ 0 &= \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}. \end{aligned}\right\} \tag{35b}$$

Da u nicht von x bzw. z abhängt, so ist die Lösung (35b)

$$\left.\begin{aligned} u &= c_1 z + c_2, \\ w &= c_3 x + c_4. \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Zum Schluß möchte ich den Herren Prof. V. A. Fock und Prof. N. N. Andrejeff für wertvolle Angaben in dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Hauptkammer für Maße und Gewichte.

Die ultraviolette Absorption der anorganischen Salzlösungen. I.

(Die Absorption der Chloride.)

Von **Julius v. Koczkás** in Pécs, Ungarn.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 15. November 1929.)

Die wässerigen Lösungen der Chloride von Ca, Sr und Ba zeigen je eine selektive Absorptionsbande, deren Kopf ungefähr auf dieselbe Stelle, nämlich auf $\lambda = 2690$ Å fällt, während die Werte der molekularen Extinktionskoeffizienten vom Ba bis zum Ca abnehmen. Auch die Chloride vom H, Li, Mg, Cd, Co, Mn, Zn, Al, Ni, Cu, Fe sind untersucht worden.

1. Mit der ultravioletten Absorption der Chloride befaßten sich mehrere Forscher. Ausgehend von den Arbeiten des Toshi Jone*, der wässerige Lösungen der Chloride einiger seltener Erdmetalle studierte, wählten sämtliche Forscher, mit Ausnahme F. H. Getmans**, die ultraviolette Absorption der Chloride der alkalischen Erdmetalle und der alkalischen Metalle zum Studium.

C. R. Crymble*** behauptet, daß die Chloride der alkalischen Erdmetalle in wässerigen Lösungen gar keine ultraviolette Absorption zeigen. Demgegenüber fanden G. M. Pool****, F. H. Getman und E. Viterbi†, daß, obwohl der Wert der molaren Extinktionskoeffizienten bei diesen Lösungen ziemlich niedrig ist, diese im ultravioletten Gebiete des Spektrums dennoch entschiedene Absorption aufweisen.

Die Ergebnisse der drei Forscher decken sich trotzdem nicht. Pool fand — die Absorption nach eigener Methode untersuchend —, daß die wässerigen Lösungen der Chloride der alkalischen Erdmetalle ein selektives Absorptionsband aufweisen. Der Kopf der Bande liegt für $BaCl_2$ bei $\lambda = 2560$ Å, für $SrCl_2$ bei $\lambda = 2792$ Å und für $CaCl_2$ bei $\lambda = 2700$ Å; die Werte der molekularen Extinktionskoeffizienten nehmen gemäß den Ordnungszahlen der Elemente ab.

Nach den Untersuchungen von Getman zeigen von den wässerigen Lösungen sämtlicher Metallchloride Ca, Sr, Mg, Zn und Al selektive Absorption; das Maximum der Absorption dieser Lösungen fällt näherungsweise auf dieselbe Wellenlänge ($\lambda = 2730$ Å) und die Größe der mole-

* Bull. Chem. Soc. Japan **1**, 9—13, 1923.
** Journ. phys. chem. **29**, 853—884, 1925.
*** Journ. chem. soc. **101**, 266—273, 1912.
**** ZS. f. Phys. **29**, 311—314, 1924.
† Gaz. Chim. Ital. **47**, 615—620, 1927.

kularen Extinktionskoeffizienten wächst mit dem Atomgewichte der betreffenden Metalle. Getman findet also Pool gegenüber in der wässerigen Lösung $BaCl_2$ keine selektive Absorption, auch findet er das Absorptionsmaximum $SrCl_2$ und $CaCl_2$ an anderer Stelle wie Pool.

Dieser Gegensatz zwischen den beiden Autoren veranlaßte E. Viterbi zur Untersuchung der ultravioletten Absorption der $CaCl_2$-, $SrCl_2$- und $BaCl_2$-Lösungen. Seine Ergebnisse stimmen aber mit jenen der vorstehend genannten Autoren in keiner Weise überein. Er behauptet, daß die Lösungen der drei Chloride im mittleren Ultraviolett eine selektive Absorption aufweisen und daß die Absorptionsmaxima mit Wachsen des Atomgewichts der alkalischen Erdmetalle sich gegen das äußere Ultraviolett bewegen. Die Stelle des Absorptionsmaximums ist bei $CaCl_2$ $\lambda = 2715$ Å, bei $SrCl_2$ $\lambda = 2665$ Å, bei $BaCl_2$ $\lambda = 2624$ Å. In den übrigen Teilen des Ultraviolettspektrums zeigen die Lösungen allgemeine Absorption. Bei Ca und Ba ist die Absorptionsbande scharf, demgegenüber bei Sr schwach und verwaschen. Viterbi findet sogar drei Minima, die dieselbe Gesetzmäßigkeit aufweisen wie die Maxima, aber mit weniger Regelmäßigkeit. Bei den Chloriden des Ca und Sr ist die Größenordnung der molekularen Extinktionskoeffizienten mit Ausnahme des äußeren Ultravioletts gleich, hingegen absorbiert $BaCl_2$ viel stärker.

Die wässerigen Lösungen der Salze der alkalischen Metalle studierten bezüglich ihrer ultravioletten Absorption vor allem Braunigan und Mackbeth*, die im äußersten Ultraviolett ein für die Anionen charakteristisches Absorptionsmaximum fanden.

Nun fand aber L. A. Müller** im Gegensatz zu den oben genannten Forschern, daß das Absorptionsmaximum der wässerigen Lösungen der alkalischen Halogenide im ultravioletten Gebiete des Spektrums nirgends zu finden ist. Nach seinen Messungen, die sich nicht nur auf Lösungen, sondern auch auf das Spektrum der Dämpfe ausdehnten, konstatierte er bei den Lösungen der Alkalihalogenide eine Verschiebung der Absorption nach größeren Wellenlängen in dem ultravioletten Teile des Spektrums folgendermaßen:

$$Na \rightarrow K \rightarrow Cs \rightarrow Rb.$$

2. Aus all dem ist ersichtlich, wie verschieden die Ergebnisse der einzelnen Autoren sind. Aus diesem Grunde hielt ich es für erwünscht, die Untersuchungen zu wiederholen.

---

* Journ. chem. soc. **109**, 1277, 1916.

** Ann. d. Phys. **82**, 39—66, 1926.

Das Thema meiner Untersuchungen war die Bestimmung der ultravioletten Absorption von wässerigen Lösungen der H-, Li-, Ca-, Sr-, Ba-, Mg-, Cd-, Mn-, Co-, Zn-, Al-, Ni-, Cu-, und Fe-Chloride. Bei den Lösungen der Chloride von Ni, Cu und Fe untersuchte ich auch die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes*, denn die Absorption dieser Salze ist genügend groß, um den Wert der molekularen Extinktionskoeffizienten auch bei verdünnteren Konzentrationen bestimmen zu können, und es stand mir deshalb ein größeres Konzentrationsintervall zur Verfügung, als bei den Lösungen anderer Salze.

3. Meine Messungen führte ich mit dem Judd Lewisschen Sektorphotometer** durch, welches mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen mittlerer Größe kombiniert war***. Bei meinen Untersuchungen gebrauchte ich „Wellington Anti-screen London"-Platten.

Als Lichtquelle dienten Wolframstahlfunken von großer Kapazität. Während meiner Messungen war die Entfernung zwischen den beiden Wolframstahlelektroden 3 mm, der Spalt des Spektrographen 0,2 mm und die so gewonnene Länge des Spektrums, die von $\lambda = 5500$ bis $\lambda = 2250$ Å reichte, war 152 mm.

Bei meinen Versuchen benutzte ich C. A. F. Kahlbaumsche, als „zur Analyse" bezeichnete Präparate. Die Konzentration der Lösungen bestimmte ich bei HCl und den mehr oder minder hygroskopischen Materialien, wie LiCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$ und $AlCl_3$, nach der gravimetrischen Methode.

4. Um die Genauigkeit meiner Ergebnisse zu prüfen, ermittelte ich auch die Absorption der von v. Halban und Siedentopf****, später durch von Rössler† verschiedentlich untersuchten 0,0001 mol. K_2CrO_4 im Verhältnis zur 0,5 norm. KOH als Lösungsmittel und verglich die so gewonnenen Werte mit deren Ergebnissen. Die durch v. Halban und Siedentopf, sowie durch Rössler gewonnenen Werte sind mit meinen eigenen Ergebnissen aus der Fig. 1 zu ersehen, wo die von verschiedenen Forschern ermittelten Werte der zur entsprechenden Wellenlänge gehörigen molekularen Extinktionskoeffizienten dargestellt sind. Da v. Halban und Siedentopf ihre Messungen mit photoelektrischen

---

* Pogg. Ann. **86**, 78, 1852.

** Journ. Roy. Soc. of Arts 1921, S. 806.

*** Auch hier muß ich Herrn Professor Dr. J. Gróh Dank sagen für die Gefälligkeit, mit der er die Instrumente seines Instituts mir zur Verfügung stellte.

**** Z8. f. phys. Chem. **100**, 208, 1923.

† Ber. d. D. Chem. Ges. **59**, 2608, 1926.

Zellen durchführten und die Genauigkeit ihrer Messungen $\pm$ 0,1 % beträgt, nahm ich ihre Werte als Normen an und interpolierte die von Rössler gewonnenen Werte und meine eigenen Ergebnisse gegen die entsprechenden Wellenlängen graphisch (siehe Tabelle 1). Mit den gewonnenen Daten bestimmte ich die Größe des bei meinen Messungen vorkommenden relativen Fehlers, welcher im Mittelwerte $\pm$ 2,2 % beträgt.

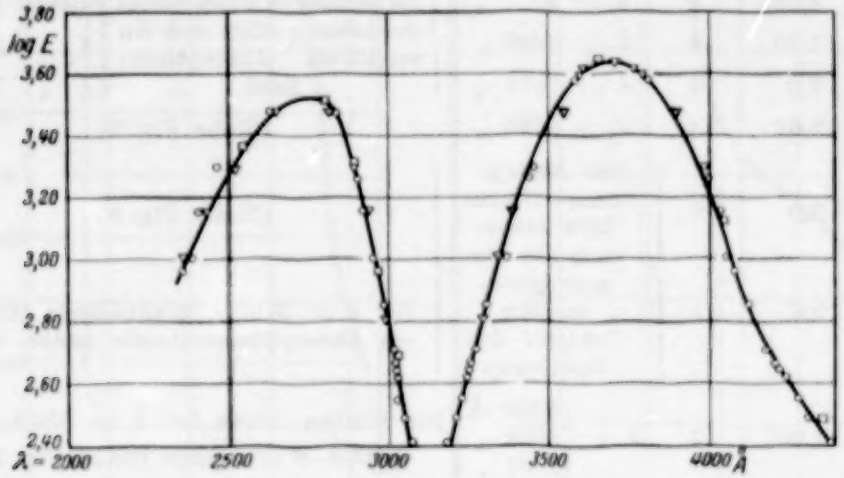


Fig. 1. □ nach v. Halban und Siedentopf, ○ nach Rössler, ▽ nach meinen Messungen.

Tabelle 1.

Wellenlänge in Å	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten		
	nach v. Halban und Siedentopf	nach Rössler	nach meinen Messungen
2540	2346	2423	2209
2650	3003	3100	2948
2820	—	3032	2987
2890	2085	2025	2012
2970	927	921	922
2990	—	650	644
3340	985	1001	993
3380	—	1422	1427
3440	—	1960	1940
3550	—	2986	2981
3800	—	3939	3956
3900	—	2980	2986

5. Das Resultat meiner Messungen stellen die unten angegebenen Tabellen und Abbildungen dar.

Von den Lösungen des $NiCl_2$ untersuchte ich: 1 molare Lösung bei 1 cm Schichtdicke (siehe Tabelle 3); $^1/_2$ molare Lösung bei 1 cm

Tabelle 2.

Benennung der Lösung	Mol. Konzentration	Schichtdicke cm	Die Stelle des Absorptionsmaximums	Bemerkungen
HCl	9,87	4	$\lambda = 2819$ Å	(Siehe Fig. 2)
$LiCl$	5,01	4	$\lambda = 2702$ „	(Siehe Fig. 3)
$CaCl_2$	4,035	4	$\lambda = 2694$ „	Im mittleren Ultraviolett der Lösung zeigt sich ein selektives Absorptionsband (siehe Fig. 4)
$SrCl_2$	1,50	4	$\lambda = 2698$ „	(„ Fig. 5)
$BaCl_2$	2,0	4	$\lambda = 2691$ „	(„ Fig. 6)
$MgCl_2$	2,01	4	$\lambda = 2750$ „	(Siehe Fig. 7)
$CdCl_2$	2,0	4	Das Absorptionsmaximum fällt außerhalb des von mir untersuchten Gebietes des Spektrums	(Siehe Fig. 8)
$CoCl_2$	2,0	1		Bei $\lambda = 3463$ Å Wellenlänge fand ich ein Absorptionsminimum (siehe Fig. 9)
$MnCl_2$	1,05	2	$\lambda = \begin{cases} 4060 \text{ Å} \\ 3623 \text{ „} \\ 2702 \text{ „} \end{cases}$	Die Minima liegen bei $\lambda = 2569$, 3440, 3832 Å Wellenlänge (siehe Fig. 10)
$ZnCl_2$	1,03	4	Das Absorptionsmaximum fällt außerhalb des von mir untersuchten Gebietes des Spektrums	$ZnCl_2$ hydrolysiert bei solcher Konzentration schon derart, daß sich die Lösung zum Kolloid umwandelt. Dieser Kolloidzustand macht die Lösung inhomogen und erhöht — durch Streuung — den Wert des Extinktionskoeffizienten besonders stark. Zur Zurückdämmung der störenden Hydrolyse gab ich in die Lösung HCl in bekannter Menge und zog die Selbstabsorption des HCl bei der Berechnung der molekularen Extinktionskoeffizienten in Betracht (siehe Fig. 11)
$AlCl_3$	3,012	4	Dasselbe	(Siehe Fig. 12)

Schichtdicke (siehe Tabelle 4); $^1/_{10}$ molare Lösung bei 1 cm Schichtdicke (siehe Tabelle 5); endlich $^1/_{50}$ molare Lösung bei 4 cm Schichtdicke (siehe Tabelle 6). Bei den Messungen ergab sich, daß der Verlauf der Absorptionskurve (siehe Fig. 13) bei allen vier Konzentrationen dieselbe ist; daraus folgt, daß bei den wässerigen Lösungen von $NiCl_2$ das Lambert-Beersche Gesetz sich weitgehend als gültig erweist. An der Grenze der Berührung des ultravioletten und sichtbaren Teiles des Spektrums zeigen die wässerigen Lösungen des $NiCl_2$ ein entschiedenes selektives Absorptionsband. Die Stelle des Absorptionsmaximums ist $\lambda = 4012$ Å Wellenlänge.

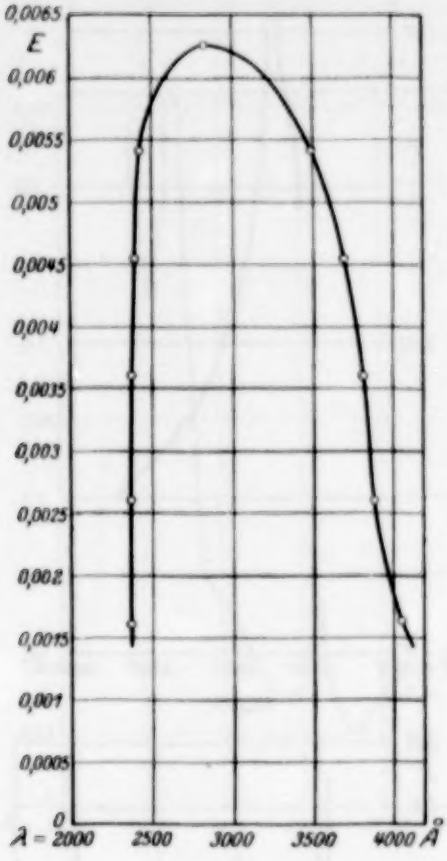


Fig. 2.

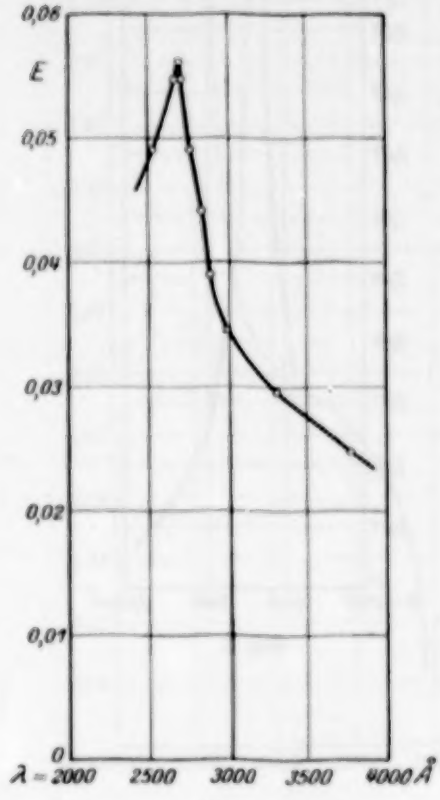


Fig. 3.

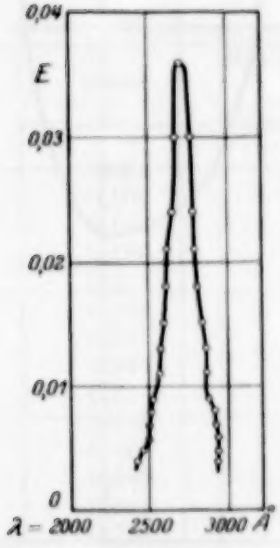


Fig. 4.

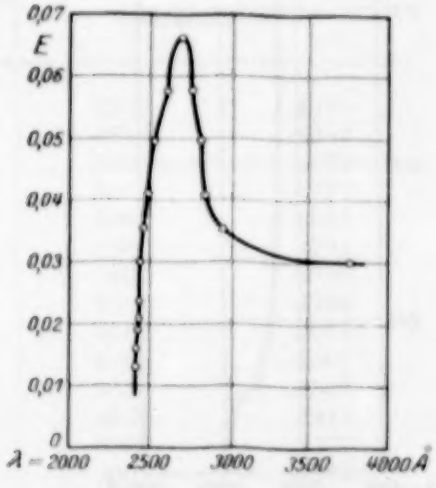


Fig. 5.

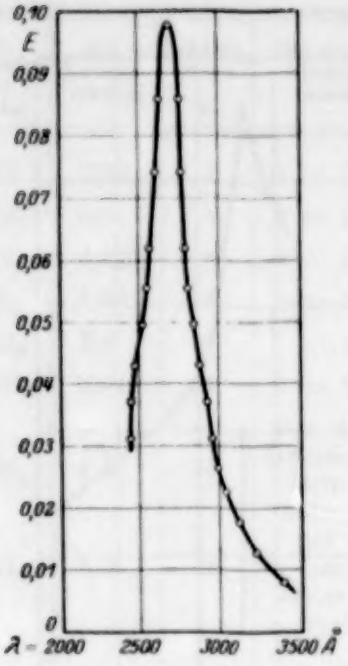


Fig. 6.

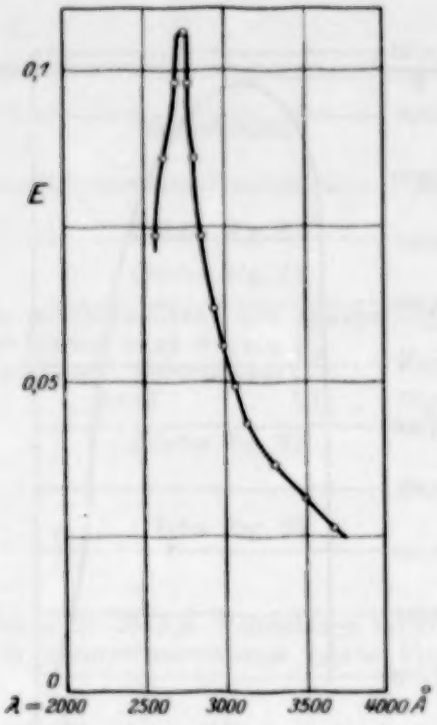


Fig. 7.

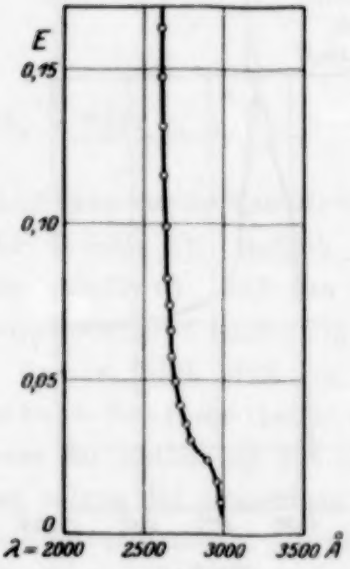


Fig. 8.

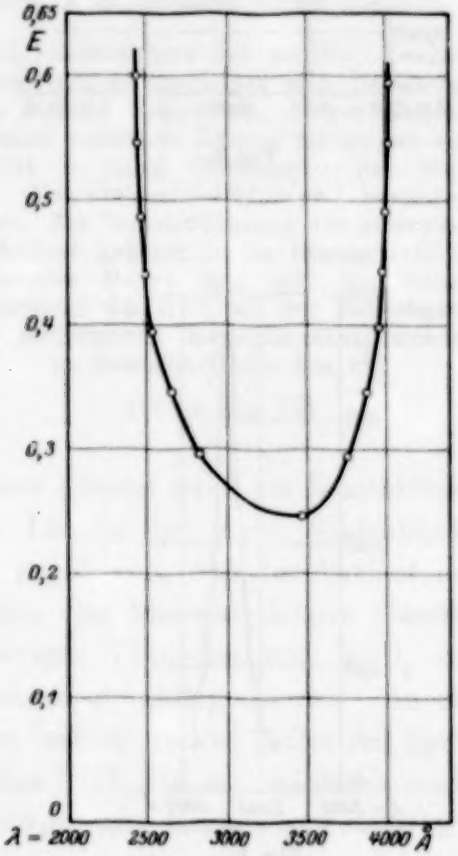


Fig. 9.

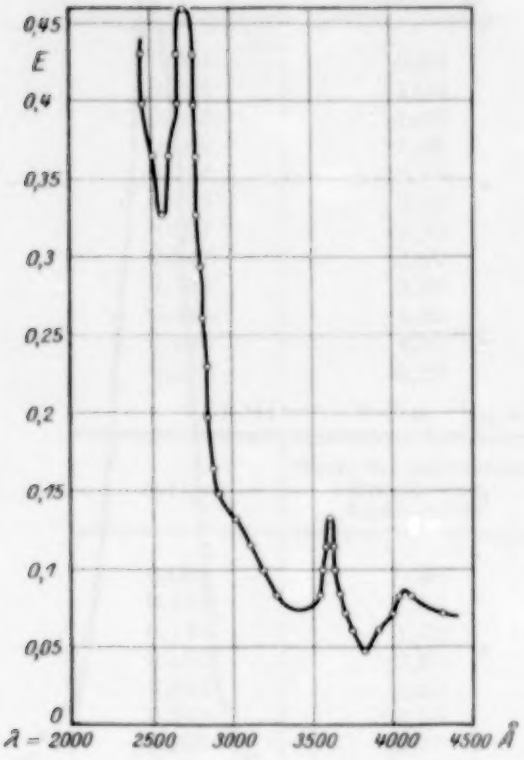


Fig. 10.

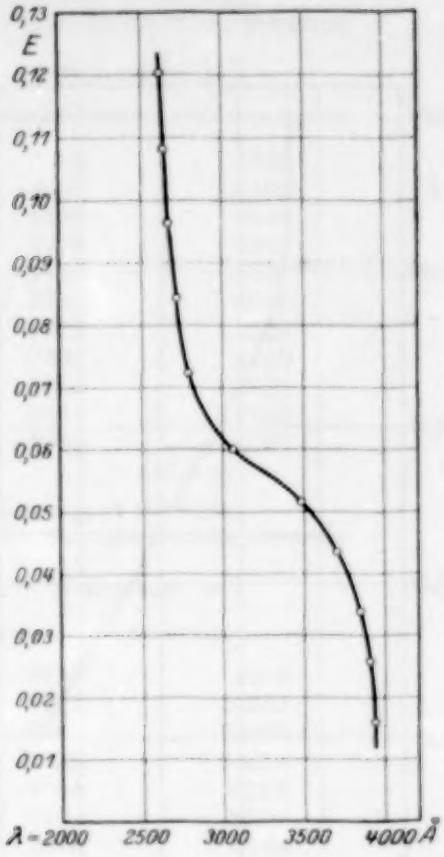


Fig. 11.

Tabelle 3. $NiCl_2$. 1 molare Lösung, 1 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	
0,064	0,064	3222	4975
0,104	0,104	3238	4917
0,143	0,143	3292	4873
0,180	0,180	3322	4870
0,214	0,214	3367	4867
0,248	0,248	3382	4794
0,297	0,297	3407	4743
0,347	0,347	3451	4724
0,396	0,396	3480	4666
0,445	0,445	3489	4601
0,495	0,495	3510	4563
0,593	0,593	3539	4512
0,691	0,691	3569	4472
0,788	0,788	3601	4443
0,884	0,884	3609	4430
0,980	0,980	3619	4385

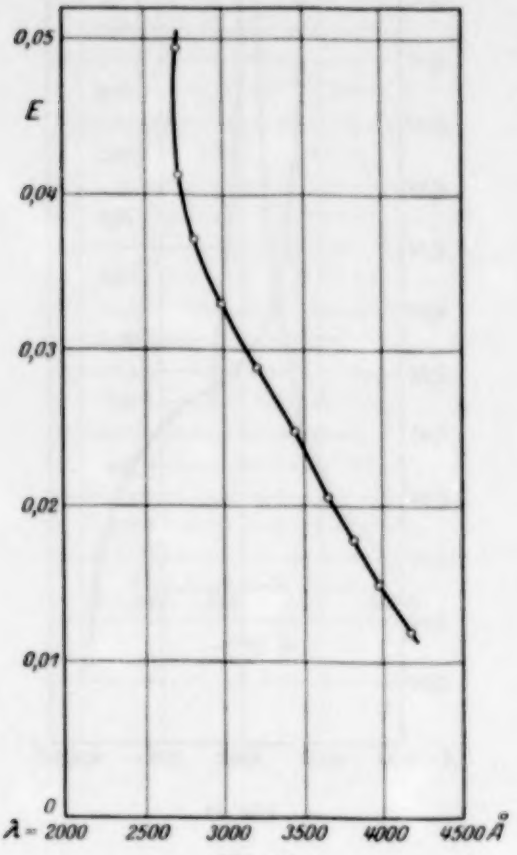


Fig. 12.

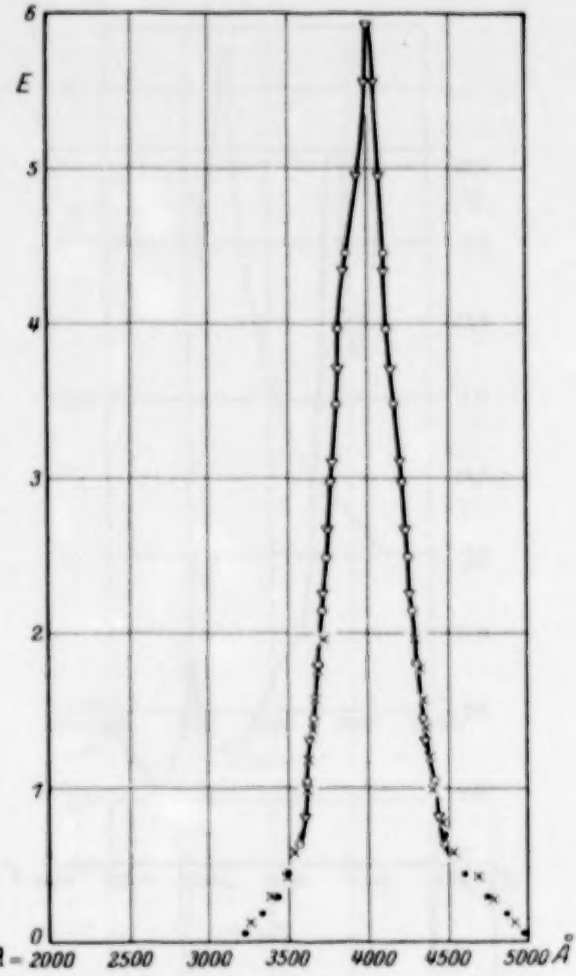


Fig. 13. ● 1 molare Lösung, 1 cm Schichtdicke,
× 1/2 " " 1 " "
○ 1/10 " " 1 " "
▽ 1/50 " " 4 " "

Tabelle 4. $NiCl_2$. 1/2 molare Lösung, 1 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	
0,064	0,128	3258	4906
0,104	0,208	3342	4820
0,143	0,286	3398	4772
0,180	0,360	3442	4739
0,214	0,428	3497	4685
0,248	0,496	3511	4622
0,297	0,594	3535	4520
0,347	0,694	3570	4462
0,396	0,792	3597	4443
0,445	0,890	3614	4404
0,495	0,990	3621	4394
0,593	1,186	3634	4375
0,691	1,382	3652	4355
0,788	1,576	3669	4336
0,884	1,768	3684	4316
0,980	1,960	3708	4297

Tabelle 5. $NiCl_2$. $^1/_{10}$ molare Lösung, 1 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	
0,064	0,64	3565	4462
0,104	1,04	3609	4403
0,143	1,43	3639	4336
0,180	1,80	3678	4297
0,214	2,14	3718	4267
0,248	2,48	3747	4248
0,297	2,97	3767	4209
0,347	3,47	3805	4170
0,396	3,96	3813	4121
0,445	4,45	3861	4102
0,495	4,95	3939	4073
0,593	5,93	4013	

Tabelle 6. $NiCl_2$. $^1/_{50}$ molare Lösung, 4 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	
0,064	0,80	3613	4442
0,104	1,30	3622	4357
0,143	1,79	3667	4299
0,180	2,25	3729	4254
0,214	2,67	3754	4232
0,248	3,10	3781	4200
0,297	3,71	3818	4144
0,347	4,34	3854	4102
0,396	4,95	3932	4054
0,445	5,56	3989	4039
0,475	5,94	4012	

Von den Lösungen des $CuCl_2$ untersuchte ich: $^1/_5$ molare Lösung bei 1 cm Schichtdicke (siehe Tabelle 7); $^1/_{10}$ molare Lösung bei 2 cm Schichtdicke (siehe Tabelle 8); $^1/_{50}$ molare Lösung bei 2 cm Schichtdicke (siehe Tabelle 9); $^1/_{100}$ molare Lösung bei 4 cm Schichtdicke (siehe Tabelle 10); $^1/_{100}$ molare Lösung bei 2 cm Schichtdicke (siehe Tabelle 11); endlich $^1/_{100}$ molare Lösung bei 1 cm Schichtdicke (siehe Tabelle 12).

Die Bestimmung des Absorptionsmaximums war bei keiner Konzentration möglich. Aus den Tabellen und Fig. 14 ist ersichtlich, daß das Lambertsche Gesetz gültig ist, doch zeigen sich genug große Abweichungen von dem in engerem Sinne genommenen Beerschen Gesetze. Der wahrscheinliche Grund dieser Abweichungen ist auf Grundlage der Untersuchungen von Gróh und seiner Mitarbeiter*, v. Halban und Eisenbrand**, R. Mecke und H. Ley*** in der Bildung von Autokomplexen zu suchen.

* ZS. f. anorg. Chem. **146**, 305, 1925.
** ZS. f. phys. Chem. **122**, 337, 1926.
*** Ebenda **111**, 385, 1924.

Tabelle 7. $CuCl_2$. $^2/_5$ molare Lösung, 1 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å
0,064	0,32	3385	0,691	3,45	3212
0,104	0,52	3372	0,788	3,94	3197
0,143	0,71	3354	0,884	4,42	3187
0,214	1,07	3348	0,980	4,90	3172
0,297	1,48	3293	1,097	5,48	3158
0,396	1,98	3278	1,196	5,98	3142
0,495	2,47	3244	1,293	6,46	3138
0,593	2,96	3225	1,377	6,88	3129

Tabelle 8. $CuCl_2$. $^1/_{10}$ molare Lösung, 2 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å
0,064	0,32	3391	0,691	3,45	3204
0,104	0,52	3381	0,788	3,94	3184
0,143	0,71	3364	0,884	4,42	3176
0,214	1,07	3353	0,980	4,90	3157
0,297	1,48	3291	1,097	5,48	3147
0,396	1,98	3282	1,196	5,98	3139
0,495	2,47	3251	1,293	6,46	3130
0,593	2,96	3228	1,377	6,88	3121

Tabelle 9. $CuCl_2$. $^1/_{50}$ molare Lösung, 2 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å
0,064	1,65	3011	0,691	17,27	2722
0,104	2,60	2954	0,788	19,70	2713
0,143	3,57	2927	0,884	22,10	2690
0,214	5,35	2864	0,980	24,50	2685
0,297	7,42	2806	1,097	27,42	2669
0,396	9,90	2771	1,196	29,90	2664
0,495	12,37	2759	1,293	32,32	2650
0,593	14,82	2731	1,377	34,42	2646

Tabelle 10. $CuCl_2$. $^1/_{100}$ molare Lösung, 4 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å
0,064	1,65	2975	0,691	17,27	2688
0,104	2,60	2934	0,788	19,70	2663
0,143	3,57	2888	0,884	22,10	2652
0,214	5,35	2834	0,980	24,50	2648
0,297	7,42	2799	1,097	27,42	2645
0,396	9,90	2753	1,196	29,90	2621
0,495	12,37	2728	1,293	32,32	2614
0,593	14,82	2703			

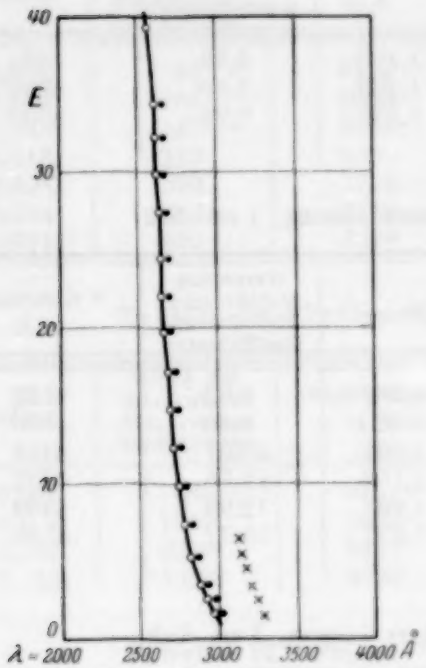


Fig. 14. × $^1/_{10}$ mol. Lösung, 1 cm Schichtdicke,
● $^1/_{50}$ " " 2 " "
○ $^1/_{100}$ " " 4 " "

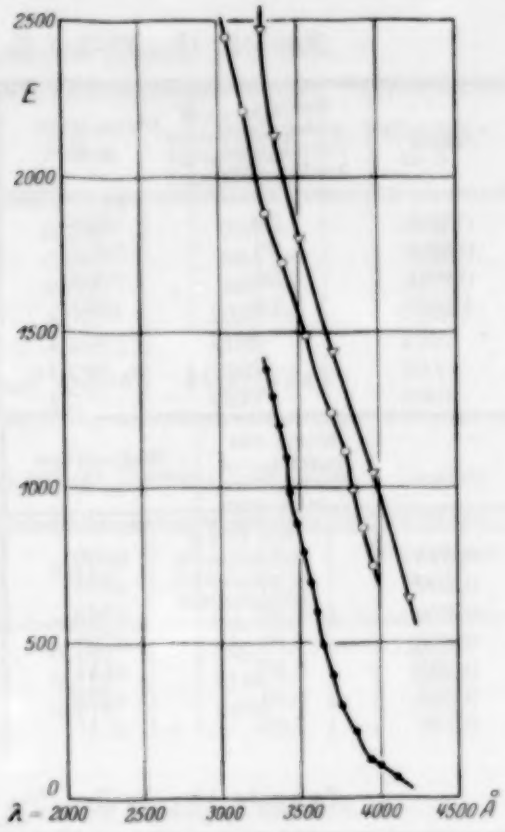


Fig. 15. ● $^1/_{1000}$ mol. Lösung, 1 cm Schichtdicke.
○ $^1/_{10000}$ " " 4 " "
△ $^1/_{10000}$ " " 1 " "

Tabelle 11. $CuCl_2$. $^1/_{100}$ molare Lösung, 2 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å
0,064	3,20	2930	0,691	34,55	2606
0,104	5,20	2871	0,788	39,40	2571
0,143	7,15	2821	0,884	44,20	2563
0,214	10,70	2750	0,980	49,00	2527
0,297	14,85	2700	1,097	54,85	2497
0,396	19,80	2681	1,196	59,80	2478
0,495	24,75	2667	1,293	64,65	2457
0,593	29,65	2640	1,377	68,85	2440

Tabelle 12. $CuCl_2$. $^1/_{100}$ molare Lösung, 1 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å
0,297	29,7	2625	0,884	88,4	2393
0,396	39,6	2574	0,980	98,0	2388
0,495	49,5	2530	1,097	109,7	2380
0,593	59,3	2476	1,196	119,6	2377
0,691	69,1	2440	1,293	129,3	2352
0,788	78,8	2420	1,377	137,7	2349

Tabelle 13. $FeCl_3$. $^1/_2$ molare Lösung, 1 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å
0,788	1,58	5090	1,196	2,39	4984
0,884	1,77	5023	1,293	2,59	4956
0,980	1,96	5004	1,377	2,75	4937
1,097	2,19	4994			

Tabelle 14. $FeCl_3$. $^1/_{10}$ molare Lösung, 1 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å
0,214	2,14	5090	0,884	8,84	4525
0,297	2,97	4994	0,980	9,80	4500
0,396	3,96	4942	1,097	10,97	4452
0,495	4,95	4705	1,196	11,96	4433
0,593	5,93	4647	1,293	12,93	4404
0,691	6,91	4588	1,377	13,77	4385
0,788	7,88	4541			

Tabelle 15. $FeCl_3$. $^1/_{50}$ molare Lösung, 1 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å
0,064	3,2	4878	0,691	34,6	4091
0,104	5,2	4763	0,788	39,4	4053
0,143	7,2	4705	0,884	42,2	4029
0,214	10,7	4345	0,980	49,0	4013
0,297	14,8	4218	1,097	54,8	4013
0,396	19,8	4199	1,196	59,8	4008
0,495	24,7	4180	1,293	64,7	3983
0,593	29,6	4131	1,377	68,8	3973

Tabelle 16. $FeCl_3$. $^1/_{100}$ molare Lösung, 1 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å
0,064	6,4	4582	0,691	69,1	3964
0,101	10,4	4414	0,788	78,8	3944
0,143	14,3	4238	0,884	88,4	3935
0,214	21,4	4159	0,980	98,0	3910
0,297	29,7	4121	1,097	109,7	3905
0,396	39,6	4062	1,196	119,6	3890
0,495	49,5	4033	1,293	129,3	3877
0,593	59,3	4013	1,377	137,7	3861

Tabelle 17. $FeCl_3$. $^1/_{1000}$ molare Lösung, 1 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å
0,064	64	4111	0,788	788	3530
0,104	104	4023	0,884	884	3490
0,143	143	3954	0,980	980	3441
0,213	213	3855	1,097	1097	3426
0,396	396	3718	1,196	1196	3382
0,594	594	3619	1,293	1293	3344
0,691	691	3579	1,377	1377	3303

Tabelle 18. $FeCl_3$. $^1/_{10\,000}$ molare Lösung, 1 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å
0,064	640	4191	0,180	1800	3522
0,104	1040	3964	0,213	2130	3372
0,127	1270	3821	0,248	2480	3292
0,143	1430	3723			

Tabelle 19. $FeCl_3$. $^1/_{10\,000}$ molare Lösung, 4 cm dick.

Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å	Sektor	Werte des molekularen Extinktionskoeffizienten	Wellenlänge in Å
0,298	745	3967	0,594	1485	3549
0,347	867	3905	0,691	1727	3410
0,396	990	3846	0,788	1880	3319
0,445	1112	3797	0,884	2210	3168
0,495	1237	3708	0,980	2450	3064

Von den $FeCl_3$-Lösungen untersuchte ich: $^1/_2$ molare Lösung (siehe Tabelle 13); $^1/_{10}$ molare Lösung (siehe Tabelle 14); $^1/_{50}$ molare Lösung (siehe Tabelle 15); $^1/_{100}$ molare Lösung (siehe Tabelle 16); $^1/_{1000}$ molare Lösung (siehe Tabelle 17); $^1/_{10\,000}$ molare Lösung (siehe Tabelle 18) bei 1 cm Schichtdicke und endlich auch $^1/_{10\,000}$ molare Lösung bei 4 cm Schichtdicke (siehe Tabelle 19).

Die gewonnenen Ergebnisse (siehe Fig. 15) zeigten, daß die konzentrierten wässerigen Lösungen von $FeCl_3$ die ultravioletten Strahlen vollständig absorbieren und das Absorptionsband erstreckt sich auch bei starker Verdünnung bis ins sichtbare Gebiet. Demzufolge ist die quantitative Messung der ultravioletten Absorption von $FeCl_3$ nur bei starkverdünnten Lösungen möglich.

Die Tabellen und Abbildungen beweisen, daß in keinem Falle das Lambert-Beersche Gesetz Gültigkeit hat. Leicht ist die Ungültigkeit zu verstehen, denn $FeCl_3$ hydrolysiert* und wandelt sich in derart verdünnten Lösungen in Kolloide um, und die in der Lösung schwebenden Kolloidteilchen zerstreuen das auf sie einfallende Licht, was die Absorption sehr stark steigert.

Zusammenfassung.

1. In Übereinstimmung mit E. Viterbi fand ich, daß die wässerigen Lösungen der Chloride von Ca, Sr und Ba eine selektive Absorptionsbande im mittleren Ultraviolett zeigen.

2. Meine Ergebnisse decken sich nicht mit den Daten von F. H. Getman:

α) Nach Getman hat die wässerige Lösung von $BaCl_2$ keine selektive Absorption; dagegen ist die Bande nach meinen Messungen und derjenigen Pools und Viterbis vollkommen scharf.

β) Nach Getman weisen die Lösungen der Chloride Mn, Zn und Al scharfe selektive Banden auf, demgegenüber kann die Bande nach meinen Messungen nur sehr schwach und verwaschen sein.

3. Bei den wässerigen Lösungen der Chloride der Alkali-Erdmetalle fand ich, daß der Kopf der Banden ungefähr auf dieselbe Stelle, nämlich auf die Wellenlänge $\lambda = 2690$ Å fällt, und daß die zu den einzelnen Wellenlängen gehörenden molekularen Extinktionskoeffizienten — gemäß den Ordnungszahlen der Elemente — am größten bei den wässerigen Lösungen von $BaCl_2$ und am kleinsten bei $CaCl_2$ sind.

4. Das Lambert-Beersche Gesetz gilt bei $NiCl_2$; bei $CuCl_2$ gilt das Lambertsche, dagegen nicht das Beersche Gesetz; endlich hat bei $FeCl_3$ keines der beiden Gesetze Gültigkeit.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Herren Professoren Dr. L. v. Rhorer und Dr. J. Gróh meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für all ihre wertvollen Unterweisungen und Ratschläge, mit welchen sie meine Arbeit unterstützten.

Pécs, Physikalisches Institut der „Elisabeth"-Universität.

* N. Bjerrum, ZS. f. phys. Chem. **59**, 350, 1907.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Intensitäten im He-Spektrum als Funktion von Druck und Elektronengeschwindigkeit. II.

Von **W. Elenbaas** in Utrecht.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1929.)

Bei 0,1 mm und 0,04 mm He-Druck werden die Anregungsfunktionen der sichtbaren He-Linien gemessen. Alle Linien, ausgenommen die der Triplett-Haupt- und scharfen Nebenserie, welche ein scharfes Maximum haben, zeigen zwei Minima. Linien derselben Serie haben ähnliche Anregungskurven. Das Verhältnis der Intensitäten bei 0,1 und 0,04 mm Druck nimmt bei größerer Elektronengeschwindigkeit zu, zumal für die Linien der diffusen Nebenserien. Das Triplett-Singulettverhältnis nimmt zu bei kleinerer Elektronengeschwindigkeit, vor allem das Verhältnis $\frac{2\,^3S - 3\,^3P}{2\,^1S - 3\,^1P}$. Der Abfall in den Serien ist wenig von der Elektronengeschwindigkeit, aber sehr stark vom Druck abhängig. Das Triplett-Singulettverhältnis nimmt bei größerem Druck wenig zu. Die Anregungsfunktion der Funkenlinie $\lambda = 4686$ Å wird gemessen. Unterhalb 75 Volt wurde diese Linie nicht gefunden. Die Polarisation der Bogenlinien und der Funkenlinie wird als Funktion der Elektronengeschwindigkeit untersucht. Der Polarisationsgrad $P = 100\,\frac{J_\parallel - J_\perp}{J_\parallel + J_\perp}$ ist Null bei der Anregungsspannung und hat ein Maximum bei ungefähr der doppelten Anregungsspannung.

§ 1. In einer vorigen Arbeit* zeigten wir, daß bei Anregung des Heliums durch Elektronenstoß die folgenden Gesetzmäßigkeiten auftreten:

1. Bei niedrigerem Druck tritt das Singulettsystem in den Vordergrund.
2. Bei niedrigerem Druck treten die höheren Linien der Serie stärker hervor.
3. Bei kleinerer Elektronengeschwindigkeit tritt das Triplettsystem hervor.

Weiter wurde für einige Linien die Anregungsfunktion bestimmt. Diese Messung der Anregung als Funktion der Elektronengeschwindigkeit war aber nicht genau und wurde deshalb mit anderen Röhren wiederholt, worüber jetzt berichtet werden soll. Die Glühspirale wurde bei den neuen Messungen in einen Zylinder eingebaut, so daß keine Elektronen an der Außenseite entlang auf die zylinderförmige Anode gelangen konnten

* M. G. Peteri und W. Elenbaas, ZS. f. Phys. **54**, 92, 1929.

(Fig. 1), was bei dem früheren Versuche wohl der Fall war. Da in diesem Falle bei größerer Spannung zwischen Glühspirale und Anode ein größerer Teil in den Hohlraum der Anode tritt, wurden in unserer ersten Arbeit die Anregungsfunktionskurven bei kleinerer Elektronengeschwindigkeit zu klein gemessen.

Um das Durchgreifen des Feldes durch den Beobachtungsspalt q möglichst zu verringern, wurde noch ein dünner Draht um die Anode gewickelt.

Nach Erscheinen der ersten Arbeit sind Messungen der Anregungsfunktionen bei He durch Hanle* mitgeteilt worden. Da aber einige Unterschiede gegen die von uns gefundenen Anregungsfunktionen vorhanden sind und überdies die Messungen von Hanle nur relativ sind, die Linien daher nicht aufeinander bezogen werden können und weiter nur bei einem Druck gearbeitet ist, hat es wohl Zweck, auch unsere weiteren Messungen mitzuteilen.

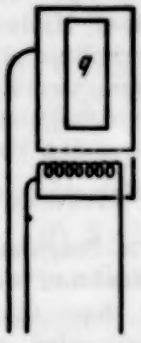


Fig. 1.

Die Intensität wurde bei den vorliegenden Untersuchungen auf etwas andere Weise gemessen. Um nicht zu große Belichtungszeiten zu erhalten, bildeten wir den Spalt q des Rohres auf dem Spalt des Spektrographen mittels eines Achromaten ab. Hierbei hatte das Rohr eine horizontale Stellung und es wurde derjenige Teil des Spaltes q, der dem Gitter am nächsten war, abgebildet. Das geschah, weil die Intensität der Linien bei größerem Abstand vom Gitter kleiner wurde. Über den Abfall der Intensität in größerem Abstand vom Gitter werden wir in einer anderen Arbeit berichten.

Es war jetzt möglich, 20 Aufnahmen auf eine Platte zu photographieren, so daß wir die Anregungskurven aller sichtbaren Linien auf eine Platte bringen konnten. Um die Schwärzung auf Intensitäten umrechnen zu können, wurde die Methode der Spaltbreitevariation bei einer kontinuierlichen Lampe benutzt. Da man bei der Aufnahme des He-Spektrums den Spalt des Spektrographen breit wählen kann, war es möglich, diese Methode anzuwenden, ohne daß die Fehler zu befürchten sind, die bei dieser Methode beim Vergleich schmaler Spektrallinien und kontinuierlicher Spektren auftreten können.

Um die Intensitäten der He-Linien aufeinander zu beziehen, wurde folgender Weg eingeschlagen: Eine energetisch geeichte Lampe wurde bei drei verschiedenen Abständen vor dem Spalt des Spektrographen mit

* W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929.

verschiedenen Spaltbreiten photographiert. Wenn die Lampe dem Spektrograph am nächsten stand, war die Schwärzung im violetten Teil genügend groß, und wenn sie am weitesten entfernt war, im roten Teil (wir gebrauchten Ilford Special Rapid Panchromatic Plates). Bei mittlerem Abstand war die Schwärzung für das Gebiet von 4900 bis 4000 Å geeignet. Bei zwei aufeinander folgenden Stellungen der Lampe waren die Schwärzungen aber für ein gemeinsames Spektralgebiet brauchbar,

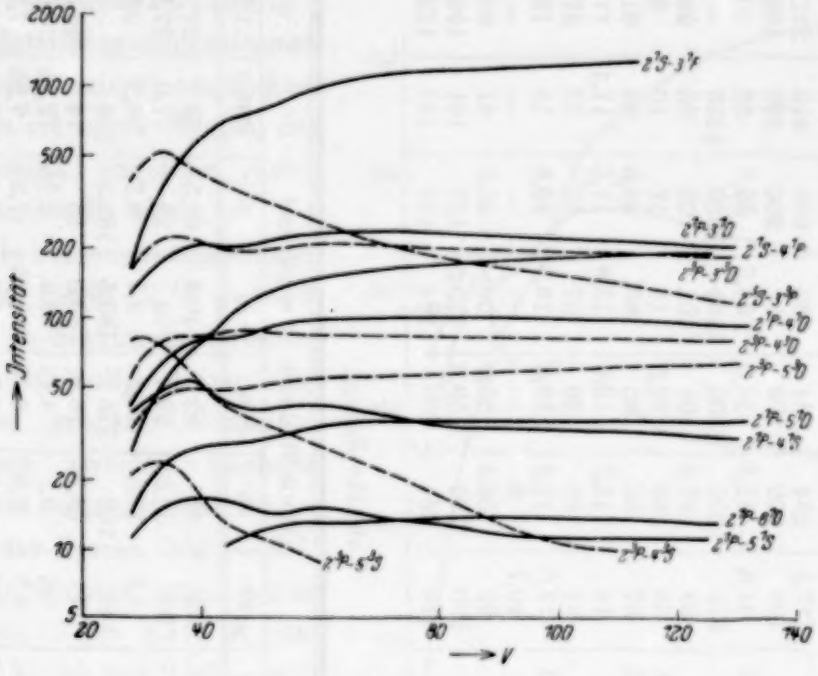


Fig. 2.

und hieraus konnte der Umrechnungsfaktor für Intensitäten bezogen auf eine der beiden Stellungen gefunden werden. Dieser Faktor stimmte ungefähr mit dem Quotienten aus dem Abstandsquadrate überein. Der Vorteil dieser Methode beim Vergleichen von weit auseinanderliegenden Linien besteht darin, daß obengenannter Faktor unabhängig ist von der Wellenlänge, was beim Gebrauch von Abschwächern nicht der Fall ist. Man müßte dann erst die Abschwächer für viele Wellenlängen eichen, und die Werte, die man dann findet, sind stark abhängig von der Lage des Abschwächers zum optischen System.

§ 2. Die Anregungsfunktion. Tabelle 1 und 2 geben die Intensitäten bei den gemessenen Voltwerten für zwei Röhren, die mit Helium von 0,1 bzw. 0,04 mm gefüllt waren.

In Fig. 2 sind die Anregungsfunktionskurven in logarithmischer Skale für 0,1 mm He-Druck eingezeichnet. Dies gibt eine gute Übersicht

Tabelle 1.

Å	Komb.	0,1 mm He-Druck. 1 mA/50 mm²													
		28	32	38	44	52	60	70	80	95	110	125	150	200	250 Volt
6678	$2\,^1P - 3\,^1D$	125	162	203	202	217,5	234	231	232	220	219	212	203	190	179
5876	$2\,^3P - 3\,^3D$	157	203	215	196	199	209	203	202	200	193	188	185	180	172
5048	$2\,^1P - 4\,^1S$	39,5	45,5	53,5	43,5	41,5	42,5	38,5	34,5	33,5	33	30,5	28	26	26
5016	$2\,^1S - 3\,^1P$	147	302	534	710	825	1000	1100	1165	1220	1255	—	—	—	—
4922	$2\,^1P - 4\,^1D$	42	57,5	78	81	93	98,5	101	101	102	95	98,5	95	81	89
4713	$2\,^3P - 4\,^3S$	77	77,5	61	41,5	35	28	22,5	18	12	10	9,6	8,4	8,4	8,1
4472	$2\,^3P - 4\,^3D$	55	75,5	84	85,5	87	85	85	83	85,5	83	81,5	76,5	69,5	69
4438	$2\,^1P - 5\,^1S$	11	14	16,3	16	14	15,5	13,5	13,8	11,5	11,1	11,4	10,5	9,7	9,6
4388	$2\,^1P - 5\,^1D$	14	21,5	27	29	31	35	36	37	37	37	37	35	32	32,5
4144	$2\,^1P - 6\,^1D$	—	—	9,5	10,3	12,5	13,2	13,5	13,8	13,5	13	13,5	12	10,5	12,3
4121	$2\,^3P - 5\,^3S$	21	24	20	13	10,7	9	—	—	—	—	—	—	—	—
4026	$2\,^3P - 5\,^3D$	33	44	49	49	52	56,5	55,5	58	60,5	61	64,5	58,5	58	53
3965	$2\,^1S - 4\,^1P$	26	45,5	72,5	98	120	152	159,5	170,5	182	191	194	191	188,5	180,5
3889	$2\,^3S - 3\,^3P$	374	496	452	369	316	261	209	184	159	142	122	117	110	100

Tabelle 2.

Å	Komb.	0,04 mm He-Druck. 1 mA/50 mm²													
		28	32	38	44	52	60	70	80	95	110	125	150	200	250 Volt
6678	$2\,^1P - 3\,^1D$	29,5	37	39,5	39,5	43	42	42	40,8	39,5	38	37	31,5	26,1	25
5876	$2\,^3P - 3\,^3D$	34	33,5	36,5	33	33	30,5	29,5	29	29	27,5	27,5	24,5	22,5	19
5048	$2\,^1P - 4\,^1S$	9,8	11,5	13	11	11,7	10,6	10,2	9,7	9,7	9,5	9,6	—	—	—
5016	$2\,^1S - 3\,^1P$	39,5	63,5	103	136	149	162	175	183,5	183,5	184	—	—	—	—
4922	$2\,^1P - 4\,^1D$	9,4	12	15	15	17	16,7	16,2	15,5	15	14	13,5	11	9,4	8,4
4713	$2\,^3P - 4\,^3S$	15,7	14,5	12,5	9	6,4	5,1	4,1	3,1	2,75	2,55	—	—	—	—
4472	$2\,^3P - 4\,^3D$	10,9	11,8	11,5	9,5	9,5	8,6	8,45	8,35	7,85	7,55	7,2	7,2	6	5,1
4438	$2\,^1P - 5\,^1S$	2,5	3,2	3,5	3,2	3,2	3,1	2,9	2,8	2,75	2,65	2,55	2,25	1,8	1,6
4388	$2\,^1P - 5\,^1D$	3,4	4,3	5,7	6	6,65	6,65	6,5	6,6	6,4	6	5,75	5,05	4,5	3,85
4121	$2\,^3P - 5\,^3S$	4,0	4,15	3,8	2,75	2,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4026	$2\,^3P - 5\,^3D$	6,7	7,1	7,7	7	7	6,7	6,45	6,3	6,45	5,9	5,65	5,5	4,25	4,25
3965	$2\,^1S - 4\,^1P$	6,7	10	17	23	27,7	31,5	35	36	36,5	38	37	35,5	28	25
3889	$2\,^3S - 3\,^3P$	93	108	105	87	72	53	42	36,5	30,5	25	25	24	19,8	15,5

darüber, wie die Intensitätsverhältnisse der Linien sich mit der Elektronengeschwindigkeit ändern. Bei größerer Spannung ist die grüne Linie ($2\,^1S - 3\,^1P$) $\lambda = 5016$ Å die stärkste Linie des sichtbaren Spektrums. Bei ungefähr 36 Volt wird aber λ 3889 Å ($2\,^3S - 3\,^3P$) die intensivste Linie. Da bei Gebrauch der logarithmischen Skale die Form der Kurven nicht leicht zu ersehen ist, geben wir in Fig. 3 und 4 von jeder Serie eine Anregungskurve in gewöhnlicher Skale. In Fig. 3 sind die Singulettlinien und in Fig. 4 die Triplettlinien eingezeichnet. Einige sind mit einem Faktor multipliziert in der Weise, daß die Maxima ungefähr gleich groß dargestellt sind.

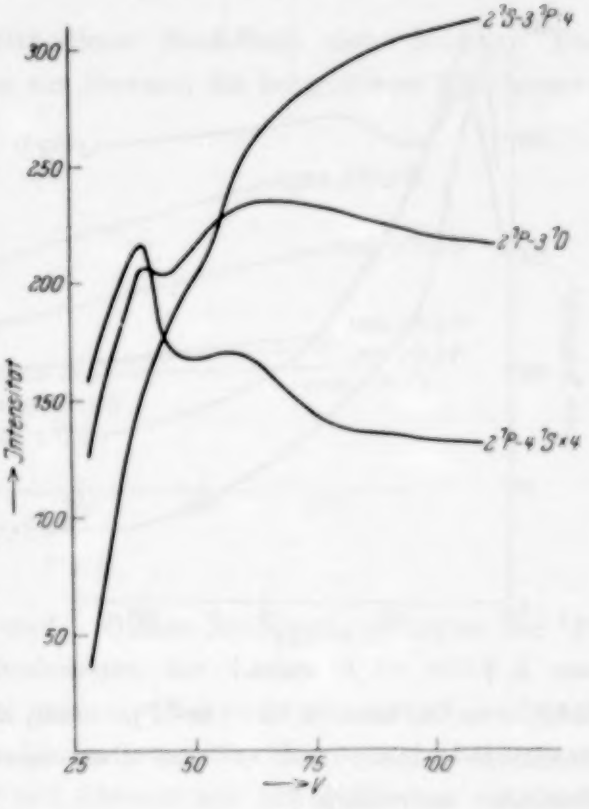


Fig. 3.

Alle Linien, ausgenommen die der Serie $2\,^1S - m\,^1P$, zeigen ein Maximum zwischen 30 und 40 Volt. Dann folgt aber bei größerer Spannung noch ein zweites, flacheres Maximum, ausgenommen bei den Linien der Serien $2\,^3P - m\,^3S$ (hiervon wurden zwei Linien gemessen, $\lambda = 4713$ Å und $\lambda = 4121$ Å) und $2\,^3S - m\,^3P$ (hiervon wurde nur die Linie $\lambda = 3889$ Å gemessen). Auch in den Kurven der Linien $2\,^1S - m\,^1P$ ($\lambda = 5016$ Å und $\lambda = 3965$ Å) ist eine Andeutung vorhanden, daß sie aus zwei Teilen bestehen. Bei ungefähr 55 Volt ist ein deutlicher Wiederanstieg zu sehen.

Hanle findet bei jeder Anregungskurve ein Maximum, und dies Maximum stimmt in einigen Fällen mit unserem ersten Maximum (in den Serien $2\,^1P - m\,^1S$ und $2\,^3P - m\,^3D$) und für andere Fälle mit unserem zweiten Maximum ($2\,^1P - m\,^1D$ und $2\,^1S - m\,^1P$) überein. Die Anregungskurven der Serien $2\,^3P - m\,^3S$ und $2\,^3S - 3\,^3P$ stimmen mit denen von Hanle überein; für diese Linien wurde auch nur ein Maximum gefunden. Dies sind auch die am deutlichsten ausgeprägten Maxima. Bei den beiden untersuchten Drucken treten die zweiten Maxima auf.

Es scheint nahezuliegen, das zweite Maximum als eine Wiederholung des ersten zu erklären, da die Maxima ungefähr 25 Volt auseinanderliegen. Betrachtet man z. B. die Linie $2\,^1P - 4\,^1S$ ($\lambda = 5048$ Å), so sieht man, daß diese Linie bei Anregung mit 60 Volt-Elektronen ein flaches Maximum aufweist. Nun werden bei den 60 Volt-Elektronen auch Elektronen vorhanden sein, die schon einmal angeregt haben und also 20 bis 25 Volt abgegeben haben. Diese Elektronen haben also noch eine Geschwindigkeit von 35 bis 40 Volt und liefern ein Maximum. Daß dies Maximum flacher ist, kommt daher, daß nur ein Teil der Elektronen die Geschwindigkeit von 35 bis 40 Volt hat. Die Erklärung kann indessen nicht richtig sein. Erstens ist der Teil der Elektronen, die schon 20 bis 25 Volt abgegeben haben, direkt hinter dem Gitter klein, und zweitens müßten, wenn dieser Teil groß genug wäre, um den Effekt zu liefern, doch die Linien, die das steilste, erste Maximum haben ($2\,^3P - m\,^3S$ und $2\,^3S - m\,^3P$), auch das meist ausgeprägte zweite Maximum zeigen; und es sind eben diese Linien, die gar kein zweites Maximum aufweisen.

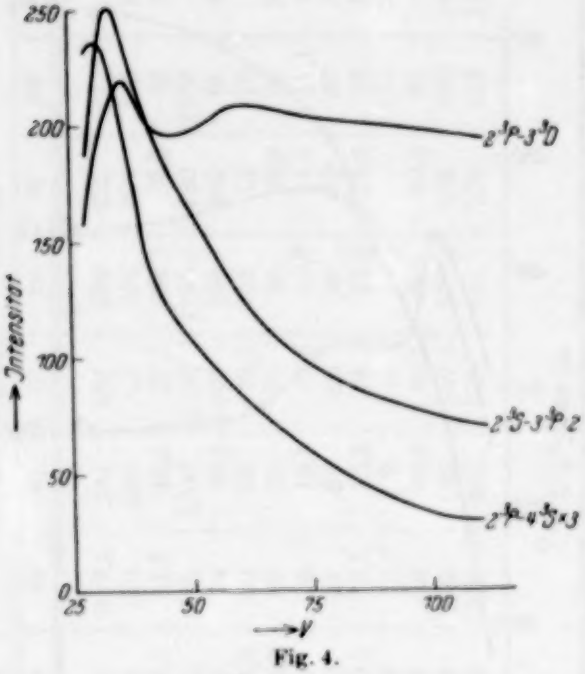


Fig. 4.

Da also das zweite Maximum in bestimmten Serien auftritt, und auch von Hanle in einigen Serien gefunden wurde (Hanle fand dann das erste Maximum nicht), so müssen wir wohl annehmen, daß die beiden Maxima als solche charakteristisch für diese Anregungskurven sind.

§ 3. Druckabhängigkeit der Anregungskurve. Vergleichen wir jetzt die Anregungskurven der beiden Drucke, so sehen wir, daß der Abfall nach größerer Elektronengeschwindigkeit bei kleinerem Druck größer ist. Störten die He-Atome einander nicht, so sollte man erwarten, daß die Intensität bei 0,1 mm das $2^1/_2$ fache derjenigen bei 0,04 mm sei, denn die Stromdichte war in beiden Fällen dieselbe (1 mA auf $\pm$ 50 mm²). Das ist aber nicht der Fall.

In Fig. 5 ist das Verhältnis der Intensität bei 0,1 mm und 0,04 mm für eine Linie jeder Serie gegen die Spannung aufgetragen. Die Punkte streuen ziemlich stark um diese Linien Wir sehen, daß der Faktor bei größerer Spannung zunimmt, und daß es möglich ist, daß er bei der Anregungsspannung $2^1/_2$ erreicht. Daß wir für das Verhältnis keine gerade Linie bei $2^1/_2$ bekommen, kann bedeuten, daß die angeregten Atome durch Zusammenstöße mit unangeregten Atomen in einen anderen angeregten Zustand gelangen können.

Bei größerer Spannung tritt dieser Stoßeffekt mehr hervor. Die Stoßanregung muß also entstehen aus Niveaus, die bei größerer Elektronen-

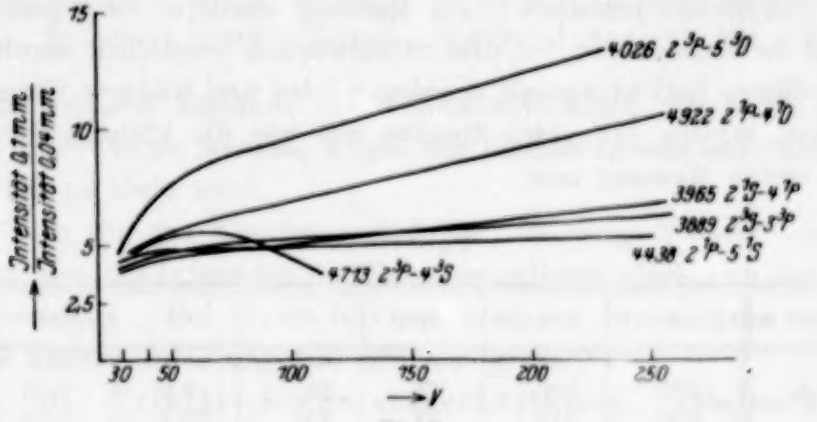


Fig. 5.

geschwindigkeit stark besetzt sind. Dieser Bedingung genügen die ^1P-Niveaus, denn die Anregungsfunktionen der Linien $\lambda = 5016$ Å und $\lambda = 3965$ Å steigen stark an bei größerer Elektronengeschwindigkeit, und auch die absolute Stärke dieser Linien ist groß. Wir setzen also voraus, daß die ^1D-Niveaus durch Stoß mit Atomen aus den P-Niveaus entstehen können, wie durch Ornstein-Burgers und Kapuszinsky gezeigt ist. Die Umwandlungsenergie kann dabei der Wärmebewegung der Atome entnommen werden. Weiter nehmen wir an, daß die ^3D-Niveaus durch Stoß aus ^1D-Niveaus entstehen können. Bei hohem Druck wird sich die Boltzmannverteilung einstellen gerade durch die Stöße. Durch diese Voraussetzungen ist das Verhalten der Linien der diffusen Nebenserien erklärt; bei größerer Elektronengeschwindigkeit überwiegt durch die starke Besetzung der ^1P-Niveaus und die kleinere direkte Anregung die Stoßanregung über die direkte Anregung; die ^1D-Niveaus bekommen also eine Besetzung proportional dem Quadrat des Druckes und die ^3D-Niveaus proportional der dritten Potenz des Druckes. Wie wir aus Fig. 5 sehen, ist dies ungefähr der Fall.

Bei den *S*- und *P*-Niveaus spielt diese Stoßanregung offenbar eine kleinere Rolle.

Es ist möglich, daß die Stoßanregung zu dem zweiten Maximum in der Anregungskurve Anlaß gibt. Man sollte dann erwarten, daß das zweite Maximum bei den diffusen Nebenserien mehr ausgeprägt wäre als bei der Singulett-scharfen-Nebenserie, und das ist auch wohl der Fall. Im Einklang hiermit steht, daß die Triplett-Hauptserie und scharfe Nebenserie kein zweites Maximum aufweisen.

§ 4. Variation der Stromstärke. Bei 0,1 mm He-Druck und 36 Volt wurde die Stromstärke von 0,02 bis 2 mA (durch einen Querschnitt von 50 mm²) variiert. Die Messung wurde so vorgenommen, daß jedesmal die Intensitäten bei drei Stromstärken verglichen wurden. Mit einer größeren Belichtungszeit wurden wieder drei kleinere Stromstärken verglichen, wovon die größte dieselbe war wie die kleinste Stromstärke bei der ersten Messung usw.

Tabelle 3.

Stromstärke =	2	1	0,4	0,2	0,1	0,04	0,02 mA
6678 Å	370	190	75	39	19,6	7,95	4,12
5876	450	215	92	43	20,8	6,15	3,70
5048	124	52	19,1	8,65	4,0	1,55	0,775
5016	1140	475	177	78	37	10,6	5,9
4922	175	73,5	22,8	9,4	3,5	1,18	0,508
4713	145	67,5	26	12,3	5,5	1,80	0,85
4472	184	84	35	16,6	7,35	2,10	1,08
4438	33,5	15,7	4,9	2,25	0,99	0,36	0,157
4388	61,5	25,7	8,7	3,9	1,68	0,68	0,284
4121	43	22,5	8,3	3,75	1,67	0,67	0,225
4026	107	48,8	16,8	7,65	3,50	1,24	0,475
3965	146	65	15,8	7,4	2,80	0,98	0,44
3889	1070	482	177	75,5	31,1	7,75	3,65

In Tabelle 3 sind die Intensitäten für die verschiedenen Stromstärken eingetragen und in Tabelle 4 die Intensität dividiert durch die Stromstärke. Aus Tabelle 4 sehen wir, daß die Intensität pro Einheit der Stromstärke bei den meisten Linien bei Abnahme der Stromstärke abnimmt. Das weist auf sekundäre Anregung hin, wobei also das Ausgangsniveau der Linie durch zwei aufeinanderfolgende Stöße des Atoms mit Elektronen entsteht. Das erste Elektron hebt das Atom auf einen höheren Zustand, und das zweite verursacht einen Übergang von diesem Zustand nach dem Anfangsniveau der betrachteten Linie. Für diesen ersten angeregten Zustand kommen allein die metastabilen Niveaus ($2\,^3S$ und $2\,^1S$) in Betracht,

Tabelle 4.

Stromstärke =	2	1	0,4	0,2	0,1	0,04	0,02 mA
6678 Å	185	190	187	195	196	199	206
5876	225	215	230	215	208	154	185
5048	62	52	47,7	43,2	40,0	38,7	38,7
5016	570	475	442	390	370	265	295
4922	87,5	73,5	57	47	35	29,5	25,4
4713	72,5	67,5	65	61,5	55	45	42,5
4472	92	84	87,5	83	73,5	52,5	54
4438	16,7	15,7	12,2	11,2	9,9	9,0	7,8
4388	30,7	25,7	21,7	18,5	16,8	17	14,2
4121	21,5	22,5	20,7	18,7	16,7	16,7	11,2
4026	53,5	48,8	42	38,2	35	31	23,7
3965	73	65	39,5	37	28	24,5	22
3889	535	482	440	377	311	194	182

da für die anderen Zustände die Wahrscheinlichkeit, durch ein zweites Elektron getroffen zu werden, wegen der kleinen Lebensdauer dieser Zustände wohl zu klein wird.

Da auch für den Elektronenstoß der Übergang $S \longrightarrow P$ bevorzugt wird, muß also die Intensität der Hauptserienlinien stark von der Stromstärke abhängen. Bei einer 100 mal größeren Stromstärke wird die Intensität dieser Linien ungefähr 300 mal größer.

§ 5. Die Triplett-Singulettverhältnisse. Tabellen 5 und 6 geben die Triplett-Singulettverhältnisse bei 0,1 mm und 0,04 mm für verschiedene Elektronengeschwindigkeiten. In Fig. 6 ist das Triplett-

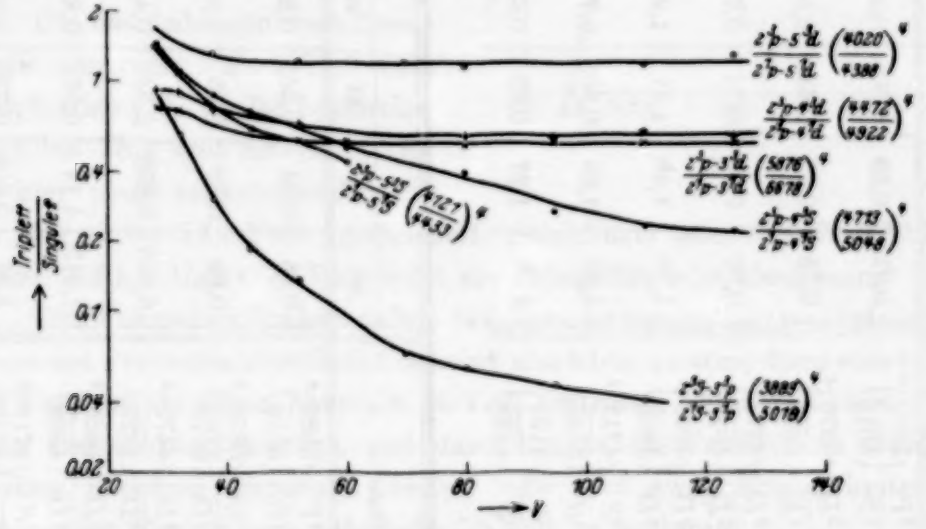


Fig. 6.

Singulettverhältnis in logarithmischer Skale als Funktion der Voltgeschwindigkeit für 0,1 mm aufgetragen. Für 0,04 mm finden wir das-

Tabelle 5.

Kombination	Triplett : Singulett — 0,1 mm He-Druck													
	28	32	38	44	52	60	70	80	95	110	125	150	200	250 Volt
$\frac{2\,^3S-3\,^3P}{2\,^1S-3\,^1P}\left(\frac{3889}{5016}\right)^4$	0,915	0,59	0,305	0,187	0,138	0,094	0,066	0,056	0,047	0,04	—	—	—	—
$\frac{2\,^3P-3\,^3D}{2\,^1P-3\,^1D}\left(\frac{5876}{6678}\right)^4$	0,75	0,75	0,635	0,583	0,55	0,535	0,525	0,520	0,543	0,53	0,53	0,545	0,57	0,575
$\frac{2\,^3P-4\,^3D}{2\,^1P-4\,^1D}\left(\frac{4472}{4922}\right)^4$	0,90	0,91	0,74	0,73	0,645	0,595	0,58	0,565	0,566	0,60	0,57	0,555	0,59	0,535
$\frac{2\,^3P-5\,^3D}{2\,^1P-5\,^1D}\left(\frac{4026}{4388}\right)^4$	1,70	1,46	1,31	1,21	1,21	1,16	1,19	1,13	1,18	1,18	1,28	1,20	1,30	1,17
$\frac{2\,^3P-4\,^3S}{2\,^1P-4\,^1S}\left(\frac{4713}{5048}\right)^4$	1,48	1,29	0,865	0,72	0,64	0,50	0,442	0,40	0,27	0,232	0,22	0,218	0,218	0,217
$\frac{2\,^3P-5\,^3S}{2\,^1P-5\,^1S}\left(\frac{4121}{4438}\right)^4$	1,42	1,27	0,55	0,605	0,54	0,43	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 6.

Kombination	Triplett : Singulett — 0,04 mm He-Druck													
	28	32	38	44	52	60	70	80	95	110	125	150	200	250 Volt
$\frac{2\,^3S-3\,^3P}{2\,^1S-3\,^1P}\left(\frac{3889}{5016}\right)^4$	0,85	0,61	0,365	0,230	0,174	0,118	0,0865	0,072	0,06	0,049	—	—	—	—
$\frac{2\,^3P-3\,^3D}{2\,^1P-3\,^1D}\left(\frac{5876}{6678}\right)^4$	0,69	0,60	0,55	0,50	0,46	0,435	0,42	0,425	0,44	0,435	0,45	0,47	0,51	0,455
$\frac{2\,^3P-4\,^3D}{2\,^1P-4\,^1D}\left(\frac{4472}{4922}\right)^4$	0,805	0,685	0,54	0,43	0,385	0,355	0,36	0,37	0,36	0,375	0,37	0,45	0,44	0,42
$\frac{2\,^3P-5\,^3D}{2\,^1P-5\,^1D}\left(\frac{4026}{4388}\right)^4$	1,415	1,19	0,97	0,84	0,755	0,725	0,715	0,695	0,725	0,71	0,705	0,785	0,66	0,80
$\frac{2\,^3P-4\,^3S}{2\,^1P-4\,^1S}\left(\frac{4713}{5048}\right)^4$	1,21	0,955	0,73	0,62	0,415	0,365	0,305	0,24	0,26	0,205	—	—	—	—
$\frac{2\,^3P-5\,^3S}{2\,^1P-5\,^1S}\left(\frac{4121}{4438}\right)^4$	1,19	0,98	0,80	0,635	0,48	—	—	—	—	—	—	—	—	—

selbe Bild. Das Verhältnis $\frac{2\,^3S - 3\,^3P}{2\,^1S - 3\,^1P}$ zeigt die größte Abhängigkeit. Von 28 bis 110 Volt fällt der Wert von $\frac{2\,^3S - 3\,^3P}{2\,^1S - 3\,^1P}\left(\frac{3889}{5016}\right)^4$ von 0,915 bis auf 0,0407 ab. Alle Linien steigen mit abnehmender Spannung.

Bei kleinerem Druck (0,04 mm) ist das Triplett-Singulettverhältnis kleiner (eine Ausnahme macht $\frac{2\,^3S - 3\,^3P}{2\,^1S - 3\,^1P}$ bei größerer Elektronengeschwindigkeit).

Dies ist im Einklang mit dem, was wir früher bei der Vergleichung mit der Geisslerröhre fanden. In § 7 kommen wir hierauf noch zurück.

§ 6. Die Anregungsfunktionskurve der Funkenlinie $\lambda = 4686$ Å. Bei 80 Volt trat auch die Funkenlinie $\lambda = 4686$ Å des Heliums auf, doch war sie bei dieser Spannung noch sehr schwach. Ihre Intensität als Funktion der Spannung bei 0,1 mm He-Druck zeigt Fig. 7. Das Maß, nach dem diese Linie gemessen ist, ist das gleiche wie für die Bogenlinien. Bei 250 Volt ist sie also noch viel schwächer als die schwächste gemessene Bogenlinie.

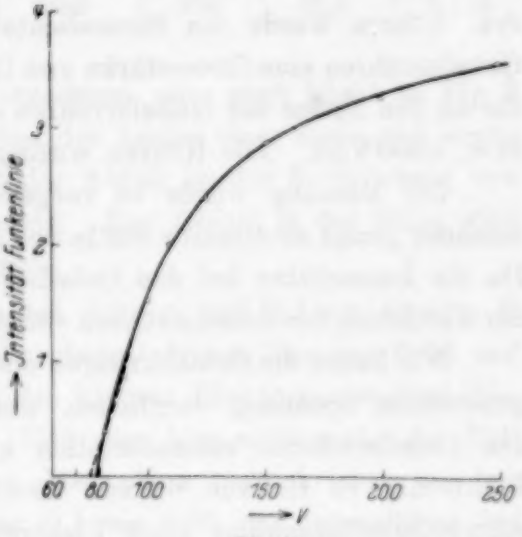


Fig. 7.

Um das Anfangsniveau dieser Linie anzuregen, sind 75,3 Volt erforderlich. Doppelte Ionisation kann bei 78,7 Volt eintreten. Es ist hier nicht zu entscheiden, ob die Kurve bei 75,3 Volt (gestrichelt gezeichnet) oder bei 78,7 Volt die Achse trifft. Unter 75 Volt wird die Intensität sehr klein sein.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese Anregung in zwei aufeinanderfolgenden Prozessen stattfindet, scheint also klein zu sein, denn sonst müßte die Funkenlinie schon oberhalb 50 Volt auftreten. Das He-Atom könnte dann erst ionisiert werden, und dann könnte die Funkenlinie durch ein zweites Elektron angeregt werden. Es gibt zwei Möglichkeiten, das Fehlen der Funkenlinie unterhalb 75 Volt zu erklären:

1. Die Konzentration der He-Ionen ist unterhalb 75 Volt sehr klein.
2. Die Anregungswahrscheinlichkeit von einem Ion durch ein zweites Elektron ist klein.

Da wir keinen Grund haben, letzteres vorauszusetzen, müssen wir also annehmen, daß unterhalb 75 Volt die Ionenkonzentration klein ist gegen die He-Konzentration. Die Anregung der Funkenlinie geschieht also durch einen einzigen Stoß eines Elektrons. Auch oberhalb 75 Volt wird also die Ionenkonzentration klein sein, denn das Aufkommen der Funkenlinie ist hier nicht die Folge der größeren Ionenkonzentration, sondern der genügend großen Energie der Elektronen.

Wir müssen also erwarten, daß in unserem Falle das Ausregen aus dem ionisierten Zustand bei der Bildung der Bogenlinien eine kleine Rolle spielen wird.

§ 7. Vergleich mit Geisslerröhren. Bei 28 Volt und 1 mA verglichen wir die 0,1 mm-Röhre mit zwei Geisslerröhren. Die eine hatte 6,9 mm He-Druck und einen Kapillarquerschnitt von 2,18 mm^2 und die andere 12 mm He-Druck und einen Kapillarquerschnitt von 6 mm^2. In den drei Röhren wurde die Stromdichte gleich gewählt. Das gab für die Geisslerröhren eine Stromstärke von 0,047 bzw. 0,129 mA. Die Spannung, die an den Enden der Geisslerröhren angelegt werden mußte, betrug 1100 bzw. 1000 Volt. Die Röhren wurden mit Gleichspannung betrieben.

Die Messung wurde so vorgenommen, daß die drei Röhren nacheinander genau an dieselbe Stelle vor dem Spektrographen gestellt wurden. Da die Intensitäten bei den Geisslerröhren viel größer waren, wurde bei der Abbildung der Geisslerröhren von einen Abschwächer Gebrauch gemacht.

Wir haben die Geisslerröhren mit der 0,1 mm-Röhre bei der kleinsten gemessenen Spannung verglichen, weil die Elektronengeschwindigkeit in den Geisslerröhren wahrscheinlich klein ist. Die freie Weglänge der Elektronen in He von 6,9 mm Druck ist ungefähr 0,01 cm. Die Geschwindigkeitszunahme eines Elektrons zwischen zwei Stößen wird also von der Ordnung von 1 Volt sein. Um seine Geschwindigkeit von 20 auf 30 Volt zu erhöhen, wird das Elektron also schon viele Stöße erlitten haben müssen und wahrscheinlich seine Energie bei einem dieser Stöße abgeben. Die mittlere Geschwindigkeit, womit die Elektronen in der Geisslerröhre anregen, liegt vielleicht noch unter 28 Volt.

Tabelle 7 gibt die Resultate. In Spalte a sind die Intensitäten der 12 mm-Röhre eingetragen, in b die bei 6,9 mm und in c die bei 0,1 mm 28 Volt. d gibt die Intensitäten bei 6,9 mm an, dividiert durch die von 0,1 mm, und e die 12 mm-Werte dividiert durch die 6,9 mm-Werte. Die Faktoren der Spalten d und e werden kleiner für die höheren Linien der Serie. Das bedeutet also, daß bei höherem Druck die ersten Linien der Serie stärker herauskommen, wie wir das auch früher gefunden haben.

Tabelle 7.

Wellenlänge	Kombination	a	b	c	d	e
6678	2^1P-3^1D	777	6550	125	52,3	0,118
4922	2^1P-4^1D	38,7	460	42	11,2	0,084
4388	2^1P-5^1D	7,1	88	14	6,2	0,080
4144	2^1P-6^1D	2,08	33,8	—	—	0,061
5048	2^1P-4^1S	16,5	285	39,5	7,2	0,058
4438	2^1P-5^1S	2,6	42,4	11	3,85	0,061
5016	2^1S-3^1P	162,5	2550	147	17,4	0,064
3965	2^1S-4^1P	7,6	131	26	5	0,058
5876	2^3P-3^3D	1540	7200	157	46	0,214
4472	2^3P-4^3D	171	1790	55	32,5	0,096
4026	2^3P-5^3D	22,5	300	33	9,1	0,075
4713	2^3P-4^3S	55,5	575	77	7,45	0,096
4121	2^3P-5^3S	5,5	83	21	3,95	0,066
3889	2^3S-3^3P	990	8500	374	22,8	0,116

Wie wir aus Tabellen 1 und 2 berechnen, aber auch leicht an Fig. 2 sehen können, wo der Abstand zwischen den Linien einer Serie sich wenig mit der Geschwindigkeit ändert, ist der Abfall in der Serie wenig von der Elektronengeschwindigkeit abhängig. Der Abfall in der Serie wird hauptsächlich durch den Druck bedingt.

Das Verhältnis der Intensitäten bei 6,9 mm und 0,1 mm (Spalte d) ist für alle Linien kleiner als 69. Bei den niedrigen Drucken 0,04 und 0,1 mm stieg die Intensität auch bei den kleinen Elektronengeschwindigkeiten schneller an als der Druck. Daß dies hier nicht mehr der Fall ist, muß wahrscheinlich der größeren Absorption zugeschrieben werden. Bei 12 mm sind die Intensitäten nur 0,1 bis 0,05 der Intensitäten bei 6,9 mm. Außer dem größeren Druck ist hieran auch der größere Kapillarquerschnitt schuld, denn dieser gibt eine größere Absorption. Weiter ist auch die Elektronengeschwindigkeit bei 12 mm kleiner und daher auch die Intensität.

In Tabelle 8 sind die Triplett-Singulettverhältnisse eingetragen für 12 mm, 6,9 mm, 0,1 mm 28 Volt und 0,04 mm 28 Volt. Vergleichen wir 6,9 mm mit 0,1 mm, so sehen wir, daß das Verhältnis bei 6,9 mm wohl größer ist, aber nicht so viel, wie wir in unserer vorigen Arbeit behaupteten. Wir verglichen dort das 6,9 mm-Rohr mit Elektronen von 60 Volt Geschwindigkeit. Daß im letzten Falle das Triplett-Singulettverhältnis soviel kleiner war, war also zum größten Teil ein Geschwindigkeitseffekt und kein Druckeffekt.

Tabelle 8.

	a 12 mm	b 6,9 mm	c 0,1 mm	d 0,04 mm
$2\,^3S - 3\,^3P$ / $2\,^1S - 3\,^1P$ $\left(\frac{3889}{5016}\right)^4$	2,2	1,2	0,915	0,85
$2\,^3P - 3\,^3D$ / $2\,^1P - 3\,^1D$ $\left(\frac{5876}{6678}\right)^4$	1,17	0,66	0,75	0,69
$2\,^3P - 4\,^3D$ / $2\,^1P - 4\,^1D$ $\left(\frac{4472}{4922}\right)^4$	3,05	2,67	0,90	0,805
$2\,^3P - 5\,^3D$ / $2\,^1P - 5\,^1D$ $\left(\frac{4026}{4388}\right)^4$	2,28	2,45	1,70	1,415
$2\,^3P - 4\,^3S$ / $2\,^1P - 4\,^1S$ $\left(\frac{4713}{5048}\right)^4$	2,55	1,53	1,48	1,21
$2\,^3P - 5\,^3S$ / $2\,^1P - 5\,^1S$ $\left(\frac{4121}{4438}\right)^4$	1,57	1,46	1,42	1,19

Vergleichen wir Spalten a und b, so sehen wir, daß bei größerem Druck das Triplett-Singulettverhältnis wieder größer ist. Dies ist wahrscheinlich für einen großen Teil durch die kleinere Elektronengeschwindigkeit bedingt. Wir können also sagen: der Abfall in der Serie wird hauptsächlich durch den Druck bestimmt und das Triplett-Singulettverhältnis durch die Elektronengeschwindigkeit, und auch, aber in geringerem Maße, durch den Druck. Das gelbe Leuchten der He-Geisslerröhre ist wahrscheinlich wohl durch die kleine Elektronengeschwindigkeit bedingt. Wie wir aus Fig. 2 sehen, wird unterhalb 28 Volt die gelbe Linie $\lambda = 5876$ Å die stärkste der sichtbaren Linien, da die Linie $\lambda = 3889$ Å nicht sichtbar ist. Daß die Linie 5876 Å bei Änderung des Druckes kein besonderes Verhalten zeigt, sieht man aus einer Vergleichung der 0,1 mm- und 0,04 mm-Röhre.

§ 8. Polarisation des Lichtes. Wie Skinner* und Skinner und Appleyard** zeigten, ist das Licht, das durch einen parallelen Elektronenstrom in Hg erregt wird, teilweise polarisiert, und zwar war in den meisten Fällen der elektrische Vektor dem Elektronenstrom parallel.

Sie fanden, daß der Polarisationsgrad $\left(\text{definiert durch } P = 100\,\frac{J_\parallel - J_\perp}{J_\parallel + J_\perp}\right)$ bei der Anregungsspannung der Linien Null ist, dann zunimmt, und nach Erreichen eines Maximums wieder abnimmt, um endlich bei großen Elektronengeschwindigkeiten negativ zu werden.

* H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. **112**, 642, 1926.
** H. W. B. Skinner und E. T. S. Appleyard, ebenda **117**, 224, 1927.

Schon früher hatten Kossel und Gerthsen* gezeigt, daß die Na-*D*-Linien bei Anregung mit einem parallelen Bündel Elektronen nicht polarisiert sind. Ellet, Foote und Mohler**, Eldridge und Olson*** und Quarder**** machten Beobachtungen bei Hg, die mit den Resultaten von Skinner und Appleyard übereinstimmen.

Da bei Helium noch keine Beobachtungen vorlagen, haben wir den Polarisationsgrad der Linien als Funktion der Elektronengeschwindigkeit gemessen. Der Spalt des Zylinders (das Rohr hatte wieder die horizontale Stellung) wurde wieder auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet.

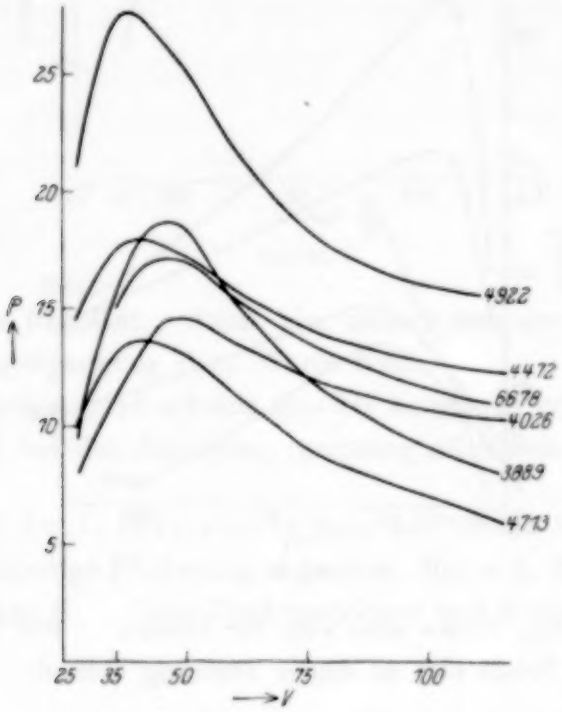


Fig. 8.

Es wurde darauf geachtet, daß der Spektrograph nicht ausgefüllt war und also nichts abgeschnitten wurde. Zwischen Lichtquelle und Achromat wurde ein Nicolsches Prisma gerade vor die Lichtquelle so gesetzt, daß auch hier kein Licht abgeblendet wurde.

Da bei Drehung des Nicols das Bild der Lichtquelle sich etwas verschob, wurde es unscharf abgebildet.

---

* W. Kossel und C. Gerthsen, Ann. d. Phys. **77**, 273, 1925.
** A. Ellet, P. D. Foote und F. L. Mohler, Phys. Rev. **27**, 31, 1926.
*** J. A. Eldridge und H. F. Olson, ebenda **28**, 1151, 1926.
**** B. Quarder, ZS. f. Phys. **41**, 674, 1927.

Durch den Gebrauch enger Bündel, Nicol und die unscharfe Abbildung wäre die Belichtungszeit ziemlich lang geworden, weshalb wir diese Messungen bei einer größeren Stromstärke machten, nämlich 3 mA (das war die Stromstärke, die sich bei maximalem Glühen des Glühdrahtes bei 28 Volt zwischen Spirale und Gitter einstellte). Bei 0,04 mm Druck bekamen wir auf diese Weise Belichtungszeiten von 12 bis 24 Stunden.

Um von Polarisation im Spektrographen unabhängig zu sein, wurde auf jede Platte auch eine kontinuierliche Lampe bei den beiden Stellungen des Nicols aufgenommen. In der einen Lage war die Intensität 10 %

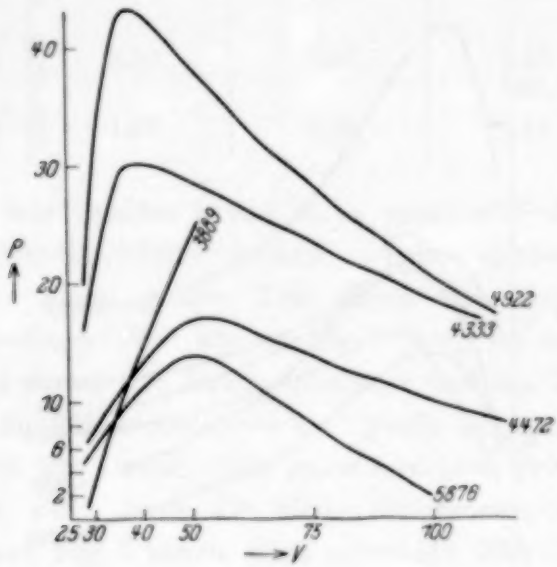


Fig. 9.

größer; dieser Betrag mußte also von der Intensität der Linie abgezogen werden, wenn der Nicol sich in dieser Stellung befand.

In Fig. 8 und 9 sind die Werte des Polarisatiosgrades $\left(\text{auf dieselbe Weise wie bei Skinner und Appleyard definiert durch } P = 100\,\frac{J_{\parallel} - J_{\perp}}{J_{\parallel} + J_{\perp}}\right)$ für einige Linien als Funktion der Spannung aufgetragen für 0,1 mm bzw. 0,04 mm He-Druck.

In allen Fällen war $J_{\parallel} > J_{\perp}$ und P also positiv. Die Form der Kurven stimmt mit der von Skinner und Appleyard bei Hg gefundenen überein. Das Maximum liegt da ungefähr bei der doppelten Anregungsspannung, und dasselbe ist auch hier der Fall. Daß wir bei He die Änderung des Vorzeichens von P nicht beobachtet haben, liegt wahrscheinlich daran, daß wir bei nicht genügend großen Spannungen gearbeitet haben. Bei Hg ändert sich das Vorzeichen von P beim ungefähr 9fachen der

Anregungsspannung. Dem entspricht bei He eine Spannung von ungefähr 200 Volt.

Bei einem Versuch, den Polarisationsgrad bei größerer Spannung zu messen, brannte die Glühspirale durch. Auch der Polarisationsgrad der Funkenlinie wurde als Funktion der Elektronengeschwindigkeit gemessen.

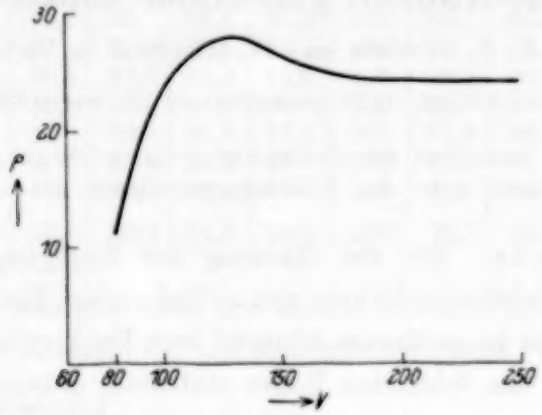


Fig. 10.

Fig. 10 gibt das Resultat. Auch hier nähert sich der Polarisationsgrad bei der Anregungsspannung dem Werte Null.

Der Polarisationsgrad scheint also bei Anregung mit einem parallelen Elektronenstrahl bei der Anregungsspannung allgemein Null zu sein.

Herrn Prof. Dr. L. S. Ornstein habe ich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre ständige Förderung zu danken. Herrn A. M. van Dommelen danke ich für seine Hilfe beim Photometrieren und Ausmessen der Platten.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Optische Bestimmung des Wirkungsquerschnitts von He-Atomen gegenüber Elektronen.

Von **L. S. Ornstein** und **W. Elenbaas** in Utrecht.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1929.)

Aus dem Abfall der Intensität der Heliumlinien im größeren Abstand vom Gitter eines feldfreien Raumes wird der Wirkungsquerschnitt der He-Atome bestimmt.

§ 1. Methode. Bei der Messung der Anregungsfunktionen von Helium in einem feldfreien Raume von zylindrischer Form fiel es uns auf, daß die Lichtstärke in größerem Abstand vom Drahtgitter, durch welches die Elektronen in den feldfreien Raum eintraten, abnahm.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß diese Schwächung durch Stoß der Elektronen mit den He-Atomen zustande kommt, wodurch die Elektronen aus ihren Bahnen abgelenkt werden oder ihre Geschwindigkeit teilweise verlieren.

Wenn dies der Fall ist, kann durch Intensitätsmessung der Linien in verschiedenen Abständen vom Gitter die freie Weglänge von Elektronen in He bestimmt werden. Die Anordnung, die hierzu benutzt wurde, war dieselbe wie jene, die bei der Messung der Anregungsfunktion gebraucht wurde, mit dem Unterschied, daß jetzt der Beobachtungsspalt des Zylinders vertikal gestellt wurde, wodurch es möglich war, die ganze Länge dieses Spaltes auf den Spalt des Spektrographen mittels eines Achromaten abzubilden.

Um das Durchgreifen der Kraftlinien durch den Beobachtungsspalt möglichst zu verringern, wurde um die Anode ein dünner Draht gewickelt, so daß diese Drähte sich in Abständen von 1 bis 2 mm vor dem Spalt befanden. Die Drähte erleichterten es sehr, den Beobachtungsspalt scharf auf dem Spalt des Spektrographen abzubilden. Auf der Platte erhalten wir in dieser Weise lange Linien, und die Linien werden durch die Abbildung der Drähte an einer Reihe von Stellen unterteilt. Zwischen zwei solchen Drähten wurde jede Linie an mehreren Stellen photometriert. Die Drähte ermöglichten dabei das Aufsuchen der gleichen Stelle für alle Linien.

Um zu bestimmen, mit welcher Entfernung zum Gitter die photometrierte Stelle korrespondierte, wurde die ganze Länge des Beobachtungs-

Tabelle 1.

	30 Volt						76 Volt					
	0	2,47	5,45	9,05	11,27	13,5	0	2,47	5,45	9,05	11,27	13,5
5876	100	68	43	26,5	21,5	17,0	100	76,5	50,5	35,5	31,5	27,5
5016	100	66	41,5	30	24,2	19,1	100	73	51	35,5	30,0	25,0
4922	100	73,5	47	31	26,6	21,5	100	81,5	60	42,5	35,0	30,5
4713	100	71	42,8	35	29,8	24,8	100	80	61,5	46,5	46,0	45,0
4472	100	71,5	43	31,5	24,5	19,2	100	68	43,7	32.5	25,9	21,2
4438	100	70	43,8	29,7	24,4	20,6	100	70,5	46,5	36,3	31,4	29,4
4388	100	66	40,5	29	24,2	19	100	65	42,3	32,0	24,8	20,3
4026	100	63	40	28,2	21,6	17,6	100	71,3	49,2	35,5	29,2	24,5
3965	100	73,5	43	29,5	24,5	19	100	67,5	44	31,0	25,3	20,5
3889	100	73	48	33,2	26	21	100	74	52	39,4	33,7	28,5
Mittel	100	69,6	43,6	30,4	24,8	19,9	100	72,7	50,1	36,7	31,3	27,2

spaltes in Millimetern gemessen und ebenso auf der Platte die totale Länge der Linie und der Abstand der photometrierten Stelle vom Ende der Linie.

Um die Schwärzung auf Intensitäten umzurechnen, wurde die Methode der Variation der Spaltbreite bei Beleuchtung mit einer kontinuierlichen Lampe benutzt.

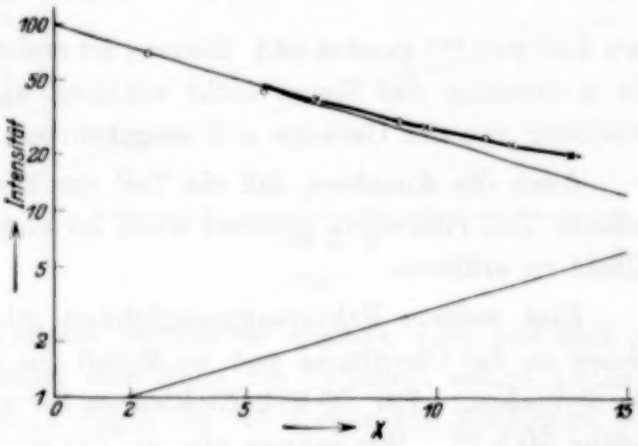


Fig. 1.

§ 2. Messung an einem Rohr von 15 mm Länge und 0,1 mm He-Druck. Setzten wir die Intensitäten der Linien am Anfang des Raumes (Eintrittsstelle der Elektronen) gleich 100, so fanden wir für Abstände 2,47, 5,45, 9,05, 11,27 und 13,5 mm bei einer Elektronengeschwindigkeit von 30 bzw. 76 Volt die in Tabelle 1 eingetragenen Intensitäten.

Wenn keine Nebenerscheinungen auftreten, können wir erwarten, daß die Intensität in der Längsrichtung des Beobachtungsspaltes abfällt wie $e^{-\frac{x}{\lambda}}$, wenn x die Koordinate in der Längsrichtung des Spaltes und λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen im He darstellt. Wenn wir also das Mittel der Intensitäten der Linien in logarithmischer Skale gegen den Abstand vom Gitter eintragen, erwarten wir eine gerade Linie zu erhalten, aus deren Neigung λ zu berechnen ist.

In Fig. 1 ist dies für 30 Volt gezeichnet. Der erste Teil der Linie ist gerade, aber in größerem Abstand vom Gitter wird die gemessene Intensität größer als die Gerade ergeben würde (die Meßpunkte sind durch ○ angegeben). Um dies zu erklären, versuchten wir die Theorie der Rückdiffusion auf unseren Fall anzuwenden, wie sie bei dem Durchgang von Elektronen durch Metallfolien entwickelt ist. Wir finden daraus für die Elektronendichte im Abstande x vom Gitter:

$$E = \frac{E_0(1+p)}{1-p^2\,e^{-2\alpha\xi}}\,(1-p\,e^{-2\alpha(\xi-x)})\,e^{-\alpha x}\ *$$

wenn

p = Rückdiffusionskonstante,
α = Absorptionskoeffizient,
ξ = gesamte Dicke.

Den von x abhängigen Teil $(1-p\,e^{-2\alpha(\xi-x)})\,e^{-\alpha x}$ können wir schreiben als

$$e^{-\alpha x} - k\,e^{\alpha x}$$

(wo $k = p\,e^{-2\alpha\xi}$ gesetzt ist.) Hieraus ist ersichtlich, daß die Rückdiffusion die Krümmung der Kurve nicht erklären kann, eben weil sie eine Abweichung von der Geraden mit umgekehrtem Vorzeichen verursacht.

Auch die Annahme, daß ein Teil der Elektronen nach vorn und ein anderer Teil rückwärts gestreut wird, ist nicht imstande, den gefundenen Effekt zu erklären.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit gibt die Reflexion der Elektronen an der Oberfläche und im Metall (in unserem Falle Ni) am Ende des Zylinders. Für 30 Volt-Elektronen beträgt die totale Reflexion ungefähr 50 %**. Wir nehmen also an, daß vom Ende des Zylinders wieder ein sekundärer Elektronenstrom ausgeht, dessen Stärke die Hälfte des auftretenden Stromes ist, und daß dieser Elektronenstrom wieder auf dieselbe Weise wie der primäre Strom geschwächt wird. Addieren wir jetzt die Stromdichten des hin- und zurückgehenden Stromes, so finden wir die Punkte, die durch Kreuze in Fig. 1 dargestellt sind. Wie wir sehen, liegen diese Kreuze auf der experimentell gefundenen Kurve.

In Fig. 2 ist dasselbe für 76 Volt gezeichnet. Hier müssen wir eine Reflexion von 80 % ansetzen, was in guter Übereinstimmung mit den früheren Experimenten ist. Die Stromdichte fällt also durch die Stöße der Elektronen mit den He-Atomen nach einer Exponentialfunktion ab.

---

* Wien-Harms, Handb. d. Experim.-Phys. **14**, 363, 1927.
** Ebenda, S. 342.

Aus den Geraden von Fig. 1 finden wir für die freie Weglänge von 30 Volt-Elektronen in He von 0,1 mm Druck

$$\lambda_{30} = 0{,}72\,\text{cm}$$

und aus den Geraden der Fig. 2

$$\lambda_{76} = 0{,}78\,\text{cm}.$$

Daß die freie Weglänge bei 76 Volt größer ist als bei 30 Volt stimmt mit den Ramsauerschen Versuchen überein.

§ 3. Messung an einem Rohr von 35 mm Länge und 0,1 mm He-Druck. Um weiter zu kontrollieren, ob die Abweichung von der Geraden durch die Reflexion der Elektronen bedingt ist, wurden auch Beobachtungen an einem langen Anodenzylinder angestellt. Der Druck betrug 0,1 mm. Man kann erwarten, daß für diese Versuche die Abweichung der experimentell gefundenen Kurve von der Geraden sich erst bei größeren Werten der Abszisse bemerkbar machen wird (sie muß ja auf etwa dem gleichen Abstand vom Ende des Zylinders zutage treten). Das Resultat für 30 Volt zeigt Fig. 3 (es ist wieder der Mittelwert für die verschiedenen Linien benutzt). Wir sehen, daß die Punkte hier bis auf mehr als 20 mm hinter dem Gitter auf einer Geraden liegen. Das zeigt also wirklich, daß die Abweichung von der Geraden nicht durch eine Wirkung des Gases bedingt wird, sondern durch die Abmessung des Zylinders. Am Anfang des Zylinders tritt ein merkwürdiger Effekt auf. Die Intensität der Linien nimmt erst zu, und dann erst fällt sie exponentiell ab. Diese Tatsache ist zu deuten, wenn man ein Durchgreifen des Feldes durch das Gitter in Betracht zieht. Im Anfang des Zylinders haben daher die Elektronen noch eine kleinere Geschwindigkeit als mit 30 Volt übereinstimmt, und deshalb eine kleinere Wahrscheinlichkeit anzuregen; wie in der vorhergehenden Arbeit* gezeigt wird, nimmt die Anregungsfunktion der Linien unterhalb 30 Volt schnell ab. Nehmen

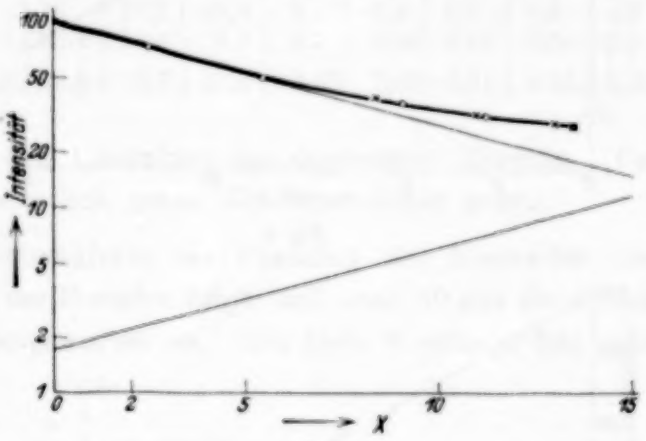


Fig. 2.

* Vgl. W. Elenbaas, ZS. f. Phys. **59**, 289, 1929.

wir an, daß das Feld mit einem Betrag von 4 Volt durchgreift, so ist obiger Effekt erklärt. Wir können diese Erklärung wieder kontrollieren, indem wir den Versuch auch mit 36 Volt-Elektronen machen. Da die Anregungskurven von 32 bis 36 Volt nicht mehr für alle Linien ansteigen, muß dieser Effekt hier nicht mehr bemerkbar sein, wenn wir wieder über alle Linien mitteln, und, wie der Versuch zeigt, ist dies auch wirklich der Fall.

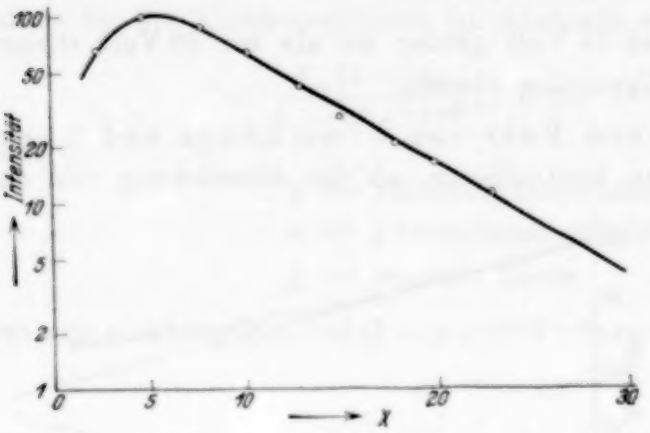


Fig. 3.

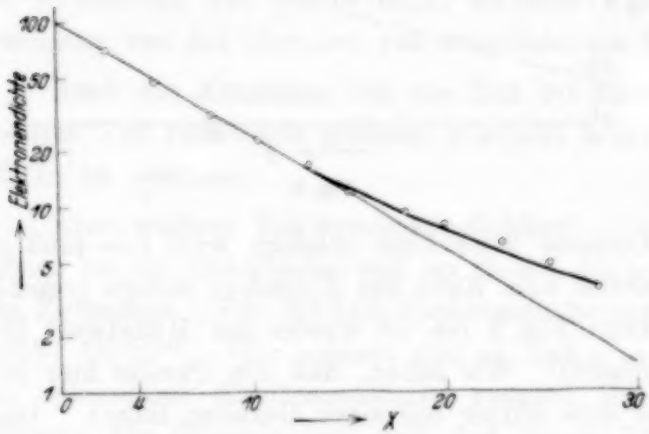


Fig. 4.

Um aus der Intensität auf die Elektronendichte zu schließen, müssen wir für jede Linie diese Änderung der Elektronengeschwindigkeit von 32 bis 36 Volt für x von 0 bis 8 mm (daß der Durchgriff in dieses Gebiet stattfindet, sehen wir an Fig. 3) in Betracht ziehen und mit Hilfe der bestimmten Anregungsfunktionen korrigieren.

Weiter müssen wir noch eine zweite Korrektion machen. Oben haben wir aus der Intensität auf die Stromdichte geschlossen, indem wir annahmen, daß die Größen proportional waren. Die Intensität ist aber, wie wir aus der vorgehenden Arbeit entnehmen können, nicht zur Stromdichte proportional. Wir müssen also eine graphische Darstellung der Abhängigkeit der Intensitäten der Linien von der Stromdichte machen (durch Stromstärkevariation zu erhalten) und so aus der Intensität auf die Stromdichte schließen. Tabelle 2 gibt die auf diese Weise korrigierten Zahlen für 36 Volt-Elektronen. Das sind also die Stromdichten als Funktion des Ortes, und diese Stromdichten müssen wir also aus allen Linien gleich finden. Daß dies bei den Versuchen nicht stimmt, muß Meßfehlern zugeschrieben werden. Die Abweichungen vom Mittel zeigen

Tabelle 2.

Å	x in mm											
	0	2,5	5	8	10,3	13	15	18	20	23	25,5	28
6678	100	64	45	32	23,5	17,4	13,6	10,8	9,35	7,65	6,2	4,7
5876	100	69	45	30	20,0	14,2	10,2	7,3	5,3	4,1	2,85	2,15
5016	100	66	43	23,5	13,4	9,0	7,2	5,25	4,05	3,2	2,2	1,45
4922	100	69	52	31	22,2	16,8	12,8	11,2	9,8	7,8	6,4	5,05
4713	100	81	56	37	25,5	17,4	13,3	11,3	9,1	7,2	5,6	4,0
4472	100	75	46,5	29,5	18,5	12,3	8,3	6,4	5,1	4,0	3,1	2,25
4438	100	71	50	34,5	26,7	20,0	15,1	12,5	10,9	9,6	7,55	5,9
4388	100	76	54	36,5	25,2	21,0	13,9	11,4	10,4	7,9	6,2	5,05
4121	100	69	47,5	36	28,6	21,0	14,0	9,75	7,75	6,35	4,5	2,65
4026	100	72	47	34	24	19,4	12,2	9,9	8,5	6,30	5,2	3,9
3965	100	71	48	30	22	17,2	13,3	9,65	8,8	7,0	5,6	4,0
3889	100	69,5	45	29	20,4	14,4	9,3	6,7	5,75	4,65	3,35	2,55
Mittel:	100	71,0	48,1	31,9	22,5	16,7	11,9	9,35	7,89	6,31	4,88	3,63

keinen Zusammenhang mit dem Charakter des angeregten Niveaus. Das Mittel wird deshalb wohl ziemlich genau die Stromdichte geben.

In Fig. 4 ist diese Stromdichte als Funktion des Abstandes vom Gitter (x) dargestellt. Aus der Geraden folgt, daß nach 20 mm die Stromdichte noch 0,058 des Anfangswertes ist. Die freie Weglänge folgt also aus der Formel:

$$e^{-\frac{2}{\lambda}} = 0{,}058,$$

$$\lambda = 0{,}70\,\text{cm}.$$

Um diesen Wert mit den Ramsauerschen Messungen vergleichen zu können, berechnen wir aus der freien Weglänge die Querschnittssumme aller Atome in 1 cm³ Helium von 1 mm Druck (die Größe „a“ in den Arbeiten von Ramsauer).

Der Wirkungsquerschnitt eines Atoms berechnet sich aus

$$\pi r^2 = \frac{1}{\lambda N},$$

wo N die Zahl der Atome in 1 cm³ He bei 0,1 mm Druck und λ die freie Weglänge bei diesem Druck ist.

Die Zahl der Atome in 1 cm³ von 1 mm Druck ist also $10\,N$ und die Querschnittssumme aller Atome in 1 cm³ von 1 mm Druck:

$$\text{„}a\text{“} = \frac{10\,N}{\lambda\,N} = \frac{10}{\lambda} = 14{,}3\,\text{cm}^2/\text{cm}^3.$$

Aus den Ramsauerschen Kurven* folgt für diese Geschwindigkeit eine Querschnittssumme von ungefähr 9 cm^2/cm^3.

Die Methode ist im Prinzip auch bei Elektronengeschwindigkeiten unterhalb der Anregungsspannung des Gases anwendbar. Man kann dann auf folgende Weise vorgehen: Bei Helium von z. B. 0,1 mm Druck setzt man eine geringe Menge eines anderen Gases zu, dessen Anregungsspannungen klein sind. Der Druck dieses Fremdgases muß dann so gering sein, daß die Zahl der Zusammenstöße der Elektronen mit diesem Gase gegen diejenige mit He-Atomen zu vernachlässigen ist.

Die Elektronendichte wird dann durch die He-Atome bedingt und gemessen an den Linien des Fremdgases.

---

* C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **66**, 555, 1921.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.)

Intensitätsmessungen im Bandenspektrum des Stickstoffs.

Von **W. R. v. Wijk** in Utrecht.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1929.)

Die Bande 3914 Å der negativen Stickstoffgruppe wird bei verschiedenem Drucke untersucht. Das Gewichtsverhältnis der aufeinanderfolgenden Rotationsterme ist unabhängig vom Druck 2,0 : 1. Die Messungen an der positiven Stickstoffbande 3371 Å liefern 2 : 1 als Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten der aufgespaltenen Linien des *R*-Zweiges. Die Rotationsterme sind nach dem Boltzmannschen Satze der Gastemperatur entsprechend verteilt.

Frühere an den negativen Stickstoffbanden angestellte Intensitätsmessungen, wobei wir als Lichtquelle ein Hohlkathodenrohr benutzen, ergaben für das Verhältnis der statistischen Gewichte der ungeraden zu den geraden Rotationstermen des Anfangsniveaus den Wert 2,0 : 1*. Kronig zog hieraus den Schluß, daß dem Stickstoffkern ein Kreiseldrehimpuls 1 zuzuschreiben ist, während man eher einen halbzähligen Wert erwarten würde, weil der Stickstoffkern als aus einer ungeraden Teilchenzahl aufgebaut zu denken ist. Deshalb ist es von Bedeutung zu untersuchen, erstens ob die gemessene Größe unabhängig von den Entladungsbedingungen ist, wobei wir uns mit extremer Druckvariation begnügt haben, zweitens ob auch andere Bandenspektren des Stickstoffs zu dem gleichen Resultat führen.

In der oben zitierten früheren Arbeit wurde auch gefunden, daß die Ausgangsrotationsterme nach dem Boltzmannschen Satz verteilt sind. Leider wurde damals durch einen Rechenfehler eine zu hohe Temperatur dieser Verteilung angegeben. Diese war im Gegensatz zu dem dort Gesagten von der Größenordnung 600° C, was ein plausibler Wert der wirklichen Gastemperatur ist.

Die Untersuchung über die Unabhängigkeit des 2 : 1-Verhältnisses vom Druck haben wir an der intensivsten Bande der negativen Gruppe durchgeführt.

Als Lichtquelle benutzten wir ein einfaches Glühkathodenrohr (Abstand Anode und Glühdraht etwa 0,5 cm).

Für die niedrigen Drucke haben wir käuflichen Stickstoff durchströmen lassen, bei höherem Druck wurde das Rohr von der Pumpe abgeschlossen.

* L. S. Ornstein und W. R. v. Wijk, ZS. f. Phys. **49**, 315, 1928.

Auch war es dann nicht nötig, die Kathode zu erhitzen. Die Druckmessung geschah mittels Kenometer nach v. Reden oder Quecksilbermanometer.

Es war nicht zu vermeiden, daß auch der Entladungstypus sich änderte, daß zum Beispiel bei den niedrigen Drucken das Licht sich durch das ganze Rohr ausbreitete, während es sonst auf einem schmalen Kathoden- und Anodenraum beschränkt blieb.

Als Spektrograph haben wir in erster Ordnung das 6 m-Gitter unseres Instituts gebraucht. Auf dieselbe Weise, wie in der vorigen Abhandlung beschrieben, haben wir die Intensitätsskale der Platten bestimmt.

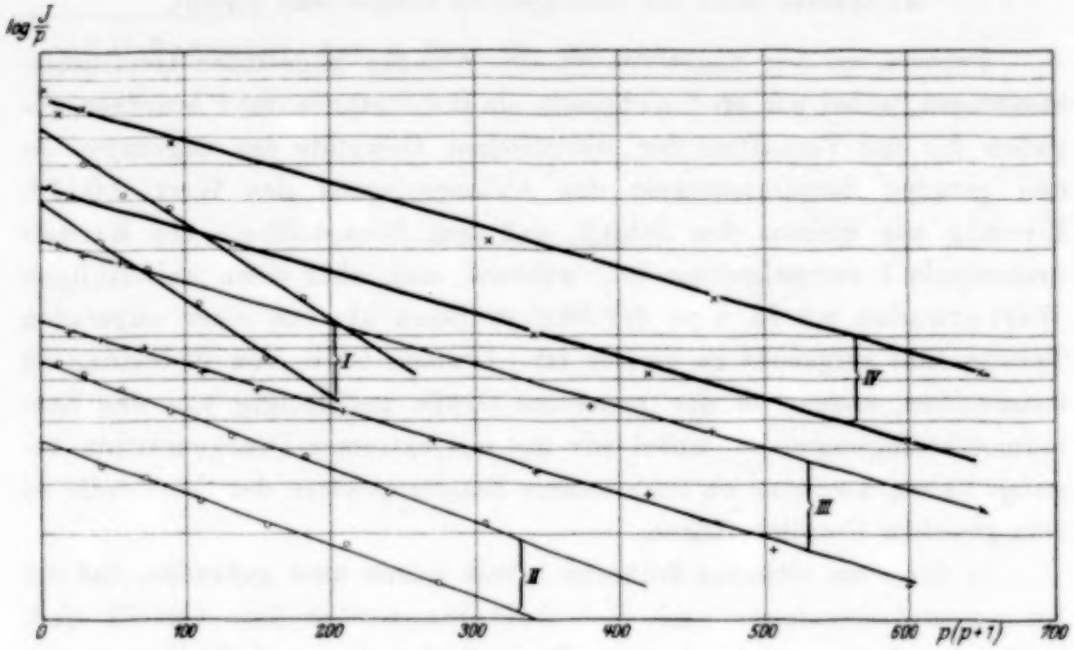


Fig. 1.

Auch jetzt wollen wir die Resultate graphisch verwerten (s. Fig. 1). Dazu tragen wir auf der Abszissenachse die Rotationsenergie des Anfangsterms bis auf einen Faktor auf; und zwar weil wir die Linien des *R*-Zweiges benutzt haben, $p(p+1).(p = 1, 2, 3 \ldots)$.

Die Ordinate ist der Logarithmus der gemessenen Intensität, geteilt durch das Produkt von Ausstrahlungswahrscheinlichkeit und statistischem Gewicht $2p$.

Wenn die Boltzmannsche Verteilung herrscht, werden die Punkte auf einer Geraden liegen, aus deren Neigung sich die Temperatur berechnen läßt. Aus der graphischen Darstellung berechnen wir die folgenden Werte.

Tabelle 1.

Druck in mm Hg	Spannung am Rohr	Absolute Temperatur	Verhältnisgewichte, ungerade zu geraden Rotationstermen	Zu der Figur 1
0,003	ungefähr 200 V	380°	1,9	Kurve I
0,05	200 V	680°	1,95	Kurve II
18	840 V	870°	2,0	Kurve III
30	840 V	870°	2,0	Kurve IV

Wir schließen hieraus auf die Unveränderlichkeit des untersuchten Verhältnisses mit dem Druck.

Weil es uns auch interessierte zu wissen, ob an derselben Stelle des Rohres photographierte Banden der zweiten positiven Gruppe gleichfalls auf eine Boltzmannsche Verteilung mit derselben Temperatur wie die

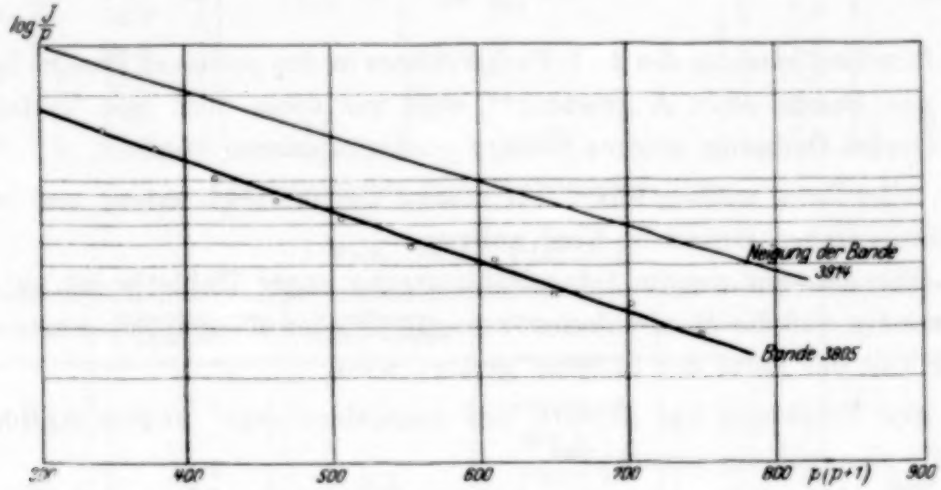


Fig. 2.

negativen führen würden, haben wir die Bande 3805 der zweiten positiven Gruppe zugleich mit der Bande 3914 aufgenommen. In einer graphischen Darstellung (Fig. 2) tragen wir die Intensitäten der Linien der 3914-Bande in derselben Weise auf, wie in der Fig. 1. Für die Linien der Bande 3805 sind Intensitätsformeln angegeben worden*.

Wir tragen den Logarithmus der Intensitäten der R_1-Zweiglinien**, durch p dividiert, auf der Ordinatenachse auf, $p\,(p+1)$ auf der Abszissenachse, wobei p die Laufzahl der Linie ist (nach P. Lindau), welche wir mit der Rotationsquantenzahl identisch gedacht haben.

* E. Hill und J. H. van Vleck, Phys. Rev. **32**, 250, 1928.
** P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 343, 1924.

Da wir aber nur große Werte von p ($\geqq 18$) gebraucht haben, wird eine Differenz der Rotationsquantenzahl und der Laufzahl um Eins nur wenig Einfluß haben können.

Die Häufung der Linien am Kopf läßt nämlich nicht zu, die einzelnen Zweige bis zu niedrigen Laufzahlen einwandfrei zu verfolgen*, weshalb eine kleine Willkürlichkeit in der Numerierung der Linien stecken kann. Wir geben jetzt eine Tabelle der gemessenen Intensitäten:

Tabelle 2.

Laufzahl p	Intensität	Laufzahl p	Intensität
18	27,2	23	13,4
19	24,7	24	12,5
20	20,4	25	9,6
21	17,8	26	9,5
22	16,0	27	7,6

Zur Bestimmung des 2 : 1-Verhältnisses in den positiven Banden haben wir die Bande 3371 Å gewählt**, weil wir diese noch mit Vorteil in der vierten Ordnung unseres Gitters photographieren konnten.

Allerdings müßten wir dabei starke Geister (vgl. unten) und einen kontinuierlichen Grund in Kauf nehmen.

Für die sehr genaue Intensitätsmessung enger Dubletts ist es aber notwendig, daß die Maximalschwärzungsstelle der einen Komponente nicht mehr von der Seite der anderen gestört wird.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß man dazu eine größere Auflösung als die theoretische braucht***.

Wir haben also zunächst festgestellt, daß in dieser Ordnung die Maxima unserer Linien als ungestört zu betrachten sind.

Nachdem wir uns durch Vorversuche mit Lichtfilter und Aufnahmen an der Linie 3341 des Quecksilbers überzeugt hatten, daß der kontinuierliche Grund durch vom Gitter gestreutes Licht derselben Wellenlänge verursacht wurde, haben wir den Verlauf desselben bestimmt. Die Fig. 3 gibt den Grund für Platte 1 zwischen den Linien a_{27} und a_{33} wieder.

---

* Vgl. dazu die Anmerkung 15 von Mulliken auf S. 509 seiner Arbeit Electronic States and Band Spectrum Structure in diatomic Molecules VIII, Phys. Rev. **33**, 507, 1929.

** Diese Bande ist untersucht und ausgemessen von P. Zeit, ZS. f. wiss. Photogr. **21**, 1, 1921. Wir folgen in der Benennung der Linien P. Zeit.

*** Hierauf hat zuerst v. Geel in seiner Utrechter Dissertation hingewiesen: W. C. van Geel, Intensiteitsverhoudingen van Magnetisch gesplitste Spectraallijnen 1928.

Tabelle 3. Platte 1.

Linie	Unkorrigierte Intensität	Mittelwert des Grundes	Störende Geister	Korrigierte Intensität	Dublett-verhältnis
c_{25}	41,6 24,3	6,5	I. c'_{28} c''_{26}	34,6 17,8	1,94
c_{26}	nicht gem.	—	—	—	—
c_{27}	34,4 18,4	6,0	IV. c'_{29}	25,8 12,4	2,09
c_{28}	33,5 18,3	5,9	I. c'_{27} c''_{27} II. c'_{26} $''_{26}$ III. b_{31}	25,0 12,3	2,03
c_{29}	25,5 14,0	5,7	IV. c'_{25} c''_{25}	19,8 7,5	2,64
c_{30}	26,5 16,2	5,4	III. a_{33}	21,1 10,0	2,11
c_{31}	24,0 14,8	5,2		18,8 9,6	1,95
c_{32}	22,7 12,0	5,0	IV. a_{29}	15,9 7,0	2,25
c_{33}	20,8 12,0	4,5	I. b_{34}	14,3 7,5	1,94
c_{34}	19,3 11,3	4,0	—	15,3 7,3	2,10

Als Mittelwert finden wir hieraus 2,11.

Tabelle 4. Platte 2.

Linie	Unkorrigierte Intensität	Kontinuierlicher Grund	Geister	Intensität	Verhältnis
c_{28}	13,8 8,4	2,8	Dieselben wie bei Platte 1.	9,8 5,6	1,75
c_{29}	12,4 7,6	2,7		9,7 4,6	2,10
c_{30}	11,8 7,1	2,6		9,2 4,0	2,30
c_{31}	10,8 8,7	2,4		8,4 3,9	2,15
c_{32}	9,7 6,7	2,3[5]		6,3[5] 4,3[5]	1,45
c_{33}	9,7 5,4	2,2		6,5 3,2	2,04
c_{34}	8,3 5,6	2,0		6,3 3,6	1,75

Mittelwert 1,93.

Die Sprünge der Punkte rühren nicht vom Plattenkorn her, sondern sind durch die Verteilung der Geister verursacht.

Wir mitteln also den Hintergrund durch die in der Figur gezogene Gerade und ziehen bei jeder gemessenen Linie den zugehörigen Mittel-

wert ab. Daß eine gewisse Willkür bei diesem Verfahren besteht, entgeht uns nicht. Eine andere Art von Mittelung gibt aber ähnliche Resultate (vgl. Fehlerdiskussion weiter unten).

Außerdem wurde noch unter dem Komparator bestimmt, für welche Geister jede Linie noch zu korrigieren war, wobei wir uns mit den vier ersten Geistern begnügt haben*.

Die Meßergebnisse für die beiden Platten sind in den Tabellen 3 und 4 mitgeteilt.

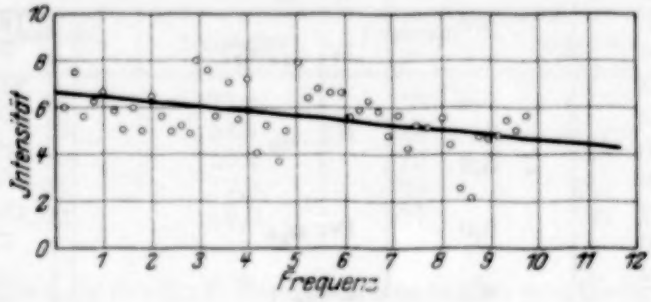


Fig. 3.

Zum Schluß wollen wir noch die Genauigkeit des Endresultats abschätzen.

Was die Bande 3914 Å der negativen Gruppe betrifft, glauben wir den zufälligen Fehler unter Heranziehung der früheren Messungen auf 2% ansetzen zu dürfen. Die photographische Einzelmessung rechnen wir dabei auf 8% genau.

Bei der positiven Bande folgen aus den Abweichungen der Einzelwerte vom Mittel auch etwa 2 bis 3%. Bei dieser letzten Bande geben aber die vielen Korrektionen zu systematischen Fehlern Anlaß. So bekommt man z. B., wenn man den kontinuierlichen Hintergrund direkt aus dem Photogramm ermittelt (also über Schwärzung mittelt und nachher den Mittelwert in Intensität umrechnet), bei Platte 1 1,94 für das gesuchte Verhältnis, während wir nach unserem Verfahren 2,11 finden. Auch in den für die Geister anzubringenden Korrektionen stecken noch manche Unsicherheiten, die jedoch wegen ihres relativ kleinen Betrages keinen wesentlichen Einfluß auf das Endresultat haben können.

Wesentlich würde aber sowohl bei den negativen wie bei den positiven Banden ein Fehler in der Intensitäts-Schwärzungskurve sein. Man

* Die Intensitäten der vier ersten Geister sind bzw. 14, 5, 3, 8% der Hauptlinie, während jeder folgende Geist schwächer als 3% ist. Aus der für einige Linien aufgetragenen Intensitätskurve wurde bestimmt, wie groß die für die Überlagerung in der Maximalintensität der Linie anzubringende Korrektion ist.

könnte sich z. B. vorstellen, daß die mit kontinuierlichen Spektren erhaltene Kurve wegen Entwickler oder Photometriereffekte nicht zur Intensitätsmessung schmaler Linien verwendet werden dürfte.

Um einem derartigen Unterschied nachzuspüren, haben wir einige Hilfsuntersuchungen ausgeführt, welche ergaben, daß ein solcher Unterschied, wenn überhaupt anwesend, nur ganz klein sein kann. Überdies haben wir bei den negativen Banden für gleichzeitige Aufnahmen in den drei ersten Ordnungen immer identische Resultate bekommen, während doch die Schwärzungen auf der Platte sehr stark verschieden waren.

Wir glauben also dazu berechtigt zu sein, aus unseren Messungen den Schluß zu ziehen, daß weder der Wert 3,0 : 1 noch 1,66 : 1 für das untersuchte Verhältnis zulässig ist*.

Herrn Professor Ornstein möchte ich für seine Anregung und Hilfe bei dieser Arbeit herzlich danken.

---

* Aus diesen beiden Zahlenwerten würde ein Kerndrehimpuls $^1/_2$ bzw. $^3/_2$ folgen.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut in Rostock.)

Aufbau der Molekülzustände aus Atomzuständen und Dissoziation in diese.

Von **W. Weizel** in Rostock.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1929.)

Eine allgemeine Regel für die Zuordnung der Molekülterme zu den Termen getrennter Atome wird angegeben, die die Aufbauregeln von Hund und Herzberg als Spezialfälle umfaßt. Die Zuordnung ist im allgemeinen nicht eindeutig, sondern mehrdeutig. Es wird gezeigt, daß die Mehrdeutigkeit der Zuordnung einer Mehrdeutigkeit des Dissoziationsvorgangs entspricht. Eine größere Menge Moleküle in einem bestimmten Zustand dissoziiert in ein Gemisch mehrerer verschiedener Atomzustände. Als Spezialfälle werden H_2 und He_2 behandelt.

Die Frage, welche Molekülzustände beim Zusammenführen zweier Atome in bestimmten Zuständen entstehen, bzw. in welche Atomzustände ein bestimmter Molekülzustand dissoziiert, kurz die Zuordnung der Molekülzustände (Terme) zu den Zuständen getrennter Atome, ist in letzter Zeit viel diskutiert worden, ohne daß bisher ein abschließendes Ergebnis hätte erzielt werden können.

Der Sinn der Fragestellung soll durch ein Beispiel zunächst erläutert werden. Man denke sich ein Molekül, bei dem es möglich ist, auf empirischem Wege sämtlichen Elektronen je drei Quantenzahlen n, l und λ (früher i) zuzuschreiben. Die Molekülelektronen sind dann als $1s\sigma$, $2s\sigma$, $2p\sigma$, $2p\pi$, $3s\sigma$, $3p\sigma$, $3p\pi$, $3d\sigma$, $3d\pi$... -Elektronen charakterisiert. Denkt man sich andererseits die Atome getrennt, so lassen sich die Elektronen als $1s$, $2s$, $2p$... -Elektronen festlegen. Es entsteht die Frage: in welche Atomelektronen gehen die Molekülelektronen beim Auseinanderführen der Kerne über? Durch Angabe der Quantenzahlen für die Einzelelektronen sind zwar die Molekül- und Atomterme noch nicht völlig bestimmt. Es bedarf vielmehr dazu noch der Angabe der Multiplizität und beim Molekül der Angabe von $\Lambda = \Sigma\,\lambda$, beim Atom der Angabe von $L = \Sigma\,l$.

Einen großen Schritt zur Lösung der Zuordnungsfrage konnten Wigner und Witmer* vorwärts tun. Sie konnten die Multiplizitäten und die Werte Λ sowie die Symmetrieeigenschaften der Molekülterme ermitteln, die aus zwei bestimmten Atomtermen beim Zusammenführen der Kerne entstehen. Hierdurch allein war aber noch keine eindeutige Zu-

* E. Wigner und E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859, 1928.

ordnung gegeben, denn Molekülterme von den erforderlichen Eigenschaften stehen in großer Zahl zur Auswahl. Zu einer eindeutigen Zuordnungsregel wird die Wigner-Witmersche Festsetzung durch die Forderung von Hund*, daß Terme sich beim Auseinanderführen der Atome nur dann überschneiden sollten, wenn dies zur Erhaltung von Multiplizität, Λ und Symmetrieeigenschaften erforderlich ist.

Kürzlich hat Herzberg** gezeigt, daß bei NO und CN Überschneidungen beobachtet werden können, die nach Hunds Zuordnungsregel verboten sein sollten. Herzberg formuliert deshalb eine Zuordnungsregel, die viel mehr Überschneidungen zuläßt und sich besser den Beobachtungen anpaßt.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Formulierung und Diskussion einer Zuordnungsregel, die diejenigen von Hund und Herzberg als Spezialfälle umfaßt. Die hier gegebenen Anwendungen der Regel setzen voraus, daß die Dissoziation des Moleküls durch die Schwingung oder allgemeiner durch einen diskret gestuften Vorgang erfolgt, und zwar bei kleiner Rotation. Der Fall der Dissoziation durch Rotation läßt sich prinzipiell auch durch dieselbe Regel erfassen, doch soll dieser Fall in der vorliegenden Arbeit nicht diskutiert werden. Die hier gegebene Zuordnungsregel ist auf mehratomige Moleküle ebenso anwendbar wie auf zweiatomige, doch werde ich mich im folgenden auf zweiatomige Moleküle beschränken.

Um das Verhalten der Moleküle bei der Dissoziation zu untersuchen, konstruieren wir zwei Grenzfälle, zwischen welchen die wirklichen Verhältnisse zu suchen sind.

1. Grenzfall:

a) Von außen her wirken keinerlei Kräfte auf das Molekül ein.

b) Die Elektronen üben gegenseitig aufeinander keinerlei Wirkung aus, außer der Abschirmung der Kernladung***.

c) Es findet keine Schwingung statt. Die Dissoziation geschieht durch adiabatisches Auseinanderziehen der Kerne, wobei aber nur diskreten Kernabständen physikalischer Sinn zukommt.

d) Die Kerne sind gleich.

Unter den Voraussetzungen a bis d läßt sich für das Molekül eine Schrödingergleichung aufstellen, die zunächst in den einzelnen Elektronen

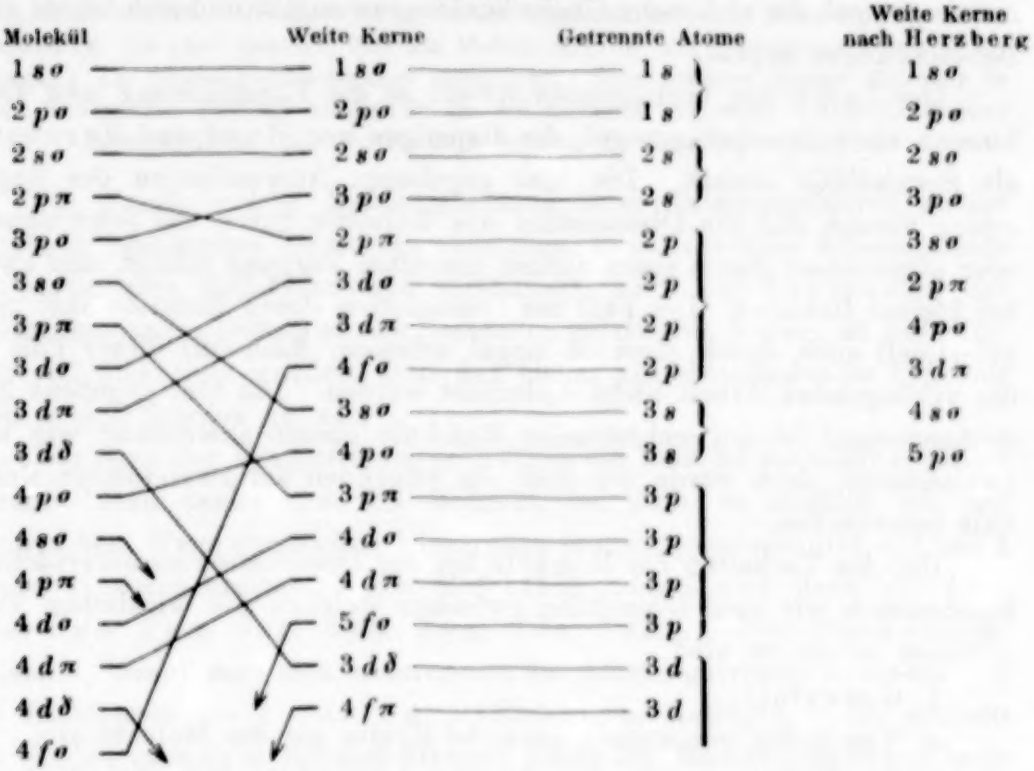
* F. Hund, ZS. f. Phys. **51**, 759, 1928.

** G. Herzberg, ebenda **57** 601, 1929.

*** Etwas allgemeiner ist die Forderung, daß das Problem in elliptischen Koordinaten für jedes Einzelelektron separierbar sein soll.

separierbar ist. Die Gleichungen für die Einzelelektronen lassen sich abermals in elliptischen Koordinaten separieren, und man gelangt völlig streng zur Definition von Quantenzahlen n, l und λ (früher i) für jedes Elektron. Beim Auseinanderziehen der Kerne bleiben diese drei Quantenzahlen für jedes Elektron streng definiert und erhalten*. Trennt man die Kerne vollständig, so läßt sich einwandfrei angeben, in welche Atomelektronen die Molekülelektronen übergehen. Man erhält im ersten Grenzfall folgende Zusammenstellung:

Tabelle 1**.



Die Zuordnungsregel für den ersten Grenzfall lautet:

Bei der Vergrößerung des Kernabstandes sind die Terme so zuzuordnen, daß neben den Symmetrieeigenschaften, Multiplizität und A auch alle Quantenzahlen der einzelnen Elektronen erhaltenbleiben, gleichgültig, ob Überschneidungen stattfinden oder nicht.

Der Wortlaut dieser Zuordnungsregel stimmt mit der von Herzberg angegebenen überein. Da jedoch Herzberg eine andere Bezeichnung für die Elektronen bei weiten Kernen anwendet, die in der letzten Spalte der Tabelle an-

* Ausführlicheres siehe W. Weizel, ZS. f. Phys. 54, 321, 1929.

** Durch die } Klammer wird angedeutet, daß auf die energetische Unterscheidung der geklammerten Terme kein Wert gelegt wird.

gegeben ist, ist die Bedeutung beider Regeln eine verschiedene. Im ersten Grenzfall versagt die Herzbergsche Regel. Sie lautet in den Bezeichnungen dieser Arbeit: Bei der Vergrößerung des Kernabstandes sind alle Überschneidungen erlaubt, außer $d\sigma \times s\sigma$, $p\sigma \times f\sigma$, $p\pi \times f\pi$.

2. Grenzfall:

a) Der gegenseitige Einfluß der Elektronen ist so groß, daß man den einzelnen Elektronen auch nicht angenähert irgendwelche Quantenzahlen zuschreiben kann.

b) Die Schwingung ist so stark, daß sich auch für die Gesamtheit der Elektronen keine Quantenzahlen mehr definieren lassen.

c) Die Kerne sind vollkommen verschieden.

d) Von außen mögen Kräfte wirken, die die Symmetrie des Moleküls hinsichtlich des Schwerpunktes vollkommen zerstören. Hierdurch möge auch die Bedeutung der Quantenzahl Λ vollkommen verlorengehen.

In diesem Grenzfall bleiben also nicht einmal Multiplizität, Symmetrieeigenschaften und Λ erhalten, weil diese ja überhaupt nicht definiert werden können. Die Terme unterscheiden sich nur in der Energie. Als Zuordnungsregel soll folgendes gelten:

Die Terme werden nur ihrer energetischen Höhe nach zugeordnet, Überschneidungen kommen nicht vor.

Zwischen den Grenzfällen 1 und 2 liegen die Verhältnisse bei den wirklichen Molekülen. Die Zuordnungsregel für die Moleküle muß demnach ein Kompromiß zwischen den beiden Zuordnungsregeln für die Grenzfälle sein.

Es kann ein Teil der Quanteneigenschaften definiert, ein Teil völlig undefiniert sein. So sind z. B. bei einem Molekül ohne Einfluß äußerer Kräfte die Symmetrieeigenschaften und Λ (bei kleiner Rotation) definiert.

Für einen solchen Fall formulieren wir folgende Zuordnungsregel:

Die Terme sind ohne Überschneidungen zuzuordnen, bis auf alle diejenigen Überschneidungen, die zur Erhaltung aller definierbaren Quanteneigenschaften nötig sind.

Man sieht ohne weiteres, daß in dieser Formulierung die Hundsche wie auch die Herzbergsche Zuordnungsregel enthalten sind.

Aber auch die soeben gegebene Zuordnungsregel ist für Moleküle strenggenommen überhaupt noch nicht brauchbar: beim Molekül gibt es nämlich keine Quantenzahlen, die vollkommen streng definiert wären. Alle Quantenzahlen sind nur mehr oder minder angenähert definiert. Andererseits sind aber die im ersten Grenzfall definierbaren Quanten-

eigenschaften niemals vollkommen verlorengegangen. Alle Quanteneigenschaften des ersten Grenzfalls sind noch mehr oder minder vorhanden. Dieser Eigenschaft der Moleküle passen wir die Zuordnungsregel durch folgende Formulierung an:

Bei der Zuordnung der Terme finden Überschneidungen in dem Maße statt, als die Quanteneigenschaften, zu deren

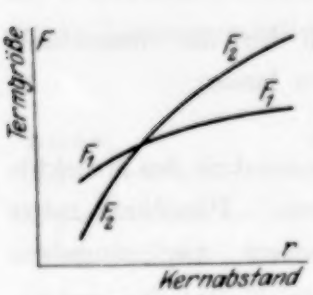


Fig. 1.
1. Grenzfall.
Definierte Quantenzahlen.

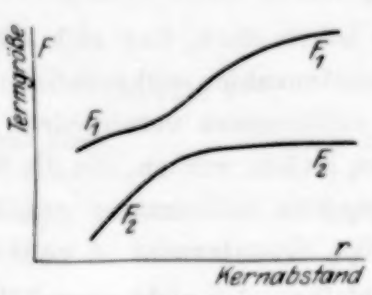


Fig. 2.
2. Grenzfall. Vollkommen verwaschene Quantenzahlen.

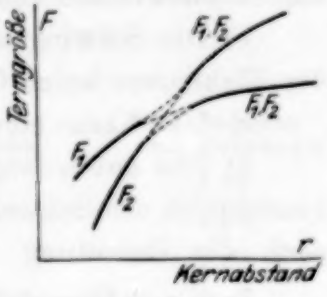


Fig. 3.
Angenähert definierte Quantenzahlen.

Erhaltung sie nötig sind, definiert werden können. Überschneidungen werden in dem Maße vermieden, als die Quanteneigenschaften, zu deren Erhaltung sie stattfinden sollten, verwaschen sind *.

Den Begriff des „sich in einem Maße schneiden" bedarf noch einer näheren Erklärung.

Betrachten wir zwei Terme, F_1 und F_2, die sich im ersten Grenzfall überschneiden (Fig. 1) und sich im zweiten Grenzfall (Fig. 2) ausweichen. Die wirklichen Verhältnisse liegen nun zwischen Fall 1 und Fall 2. Gehen wir bei kleinem Kernabstand vom unteren Term aus, so haben wir eine gewisse Wahrscheinlichkeit, bei der völligen Trennung der Kerne zum oberen wie auch zum unteren Term der getrennten Atome zu gelangen (Fig. 3). Dasselbe gilt, wenn wir vom oberen Term ausgehen. Die Zuordnung ist also eine mehrdeutige. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Überschneidung oder das Ausweichen realisiert werden kann, hängt von dem Grade ab, in dem eine Definition der Quanteneigenschaften möglich ist.

Hiermit ist in das Zuordnungsproblem ein neues Moment hineingekommen. Während bisher die Zuordnung der Terme als eine eindeutige Vorschrift angesehen werden sollte, ist sie jetzt zu einer Wahrscheinlichkeitsfrage geworden. Zuordnungen sind damit prinzipiell vieldeutig und

* Siehe Nachtrag am Schlusse.

erlangen nur bei Annäherung an Grenzfälle einen gewissen Grad von Eindeutigkeit.

Man wird jetzt die verschiedenen Quanteneigenschaften daraufhin untersuchen müssen, bis zu welchem Grade sie sich in Einzelfällen definieren lassen.

1. Die Symmetrieeigenschaften in bezug auf den Schwerpunkt (positiv, negativ) und die Quantenzahl Λ^* sind in dem Maße definierbar, als das Molekül von äußeren Kräften unbeeinflußt ist.

2. Die Symmetrieeigenschaften symmetrisch und antisymmetrisch in den Kernen, wie gerade und ungerade in bezug auf den Elektronenterm, sind in dem Maße definiert, als die Kerne gleich sind.

Sind die Quanteneigenschaften 1 und 2 streng definiert, dagegen die folgenden vollkommen verwaschen, so folgt die Hundsche Zuordnung. In Wirklichkeit ist dieser Fall nicht realisierbar. Die vorausgesetzte Unabhängigkeit von Spin und Elektronenbewegung, die bei verhältnismäßig leichten Elementen vorhanden ist, zieht anscheinend auch eine weitgehende Unabhängigkeit der Elektronen voneinander nach sich.

3. Die Quantenzahlen λ (früher i) der einzelnen Elektronen sind in dem Maße definiert, als die Voraussetzungen zu 1 und 2 erfüllt sind und die Elektronen voneinander unabhängig sind. Bei leichteren Molekülen bis etwa zu 20 Elektronen scheint man eine weitgehende Definiertheit der λ anzunehmen haben. In diesem Falle ist eine Unterscheidung von σ-, π-, δ- usw. Elektronen, nicht aber eine weitere Unterscheidung von $p\sigma$, $d\sigma$ und $s\sigma$, $p\pi$, $d\pi$ usw. möglich.

4. Sind die Voraussetzungen von 1 bis 3 erfüllt und die Kerne gleich, so läßt sich für jedes Einzelelektron die Symmetrieeigenschaft gerade bzw. ungerade definieren. Diese Symmetrieeigenschaft besteht in dem Maße, als sich die Kerne ähnlich sind. Es sind dann nur noch die Elektronen $s\sigma$ und $d\sigma$, $p\sigma$ und $f\sigma$, $p\pi$ und $f\pi$ nicht unterscheidbar.

In Annäherung an diesen Fall erhält man die Herzbergsche Zuordnung. Zur Erhaltung der Quantenzahlen der Elektronen sind alle Überschneidungen zulässig, außer $s\sigma \times d\sigma$, $p\sigma \times f\sigma$, $p\pi \times f\pi$. Herzberg formuliert seine Regel zwar folgendermaßen: Alle Quantenzahlen der

---

* Es wird der Spin im folgenden außer acht gelassen. Will man den Spin berücksichtigen, so tritt an Stelle von Λ, $\Omega = \Lambda + \Sigma$, wobei Σ die Komponente des Gesamtspins nach der Molekülachse ist. Die Nichtberücksichtigung des Spins ist in dem Maße zulässig, als die Multiplizität erhalten bleibt, d. h. in dem Maße, als die Wechselwirkung zwischen Spin und sonstiger Elektronenbewegung klein ist. Dies ist der Fall bei nicht zu schweren Molekülen. Bei ganz schweren Molekülen treten auch Dissoziationsinterkombinationen auf.

Elektronen bleiben erhalten. Da Herzberg aber bei weiten Kernen $s\sigma$ und $d\sigma$, $p\sigma$ und $f\sigma$, $p\pi$ und $f\pi$ vertauscht hat, stimmt seine Formulierung in diesem Falle inhaltlich mit der meinigen überein. Der Unterschied ist nur der, daß Herzberg seine Regel als streng eindeutige Zuordnung ansieht, während die hier gegebene Regel die für Ziffer 4 wahrscheinlichste Zuordnung ist.

5. In dem Maße, wie die Voraussetzungen 1 bis 3 erfüllt sind und die Schwingungsenergie klein gegen die Elektronenenergie ist, lassen sich für jedes Elektron auch Quantenzahlen l definieren. In gleichem Maße werden dann alle Quantenzahlen der Elektronen erhalten. Die Gleichheit der Kerne ist nicht erforderlich.

Unter Ziffer 5 ist also auch eine Unterscheidung von $s\sigma$- und $d\sigma$-Elektronen möglich. Da im ersten Grenzfall $s\sigma$ und $d\sigma$ sich schneiden, werden hier solche Überschneidungen mit großer Wahrscheinlichkeit realisiert.

Da $s\sigma$ und $d\sigma$ unterscheidbar für kleine Schwingung, also nahe Kerne ist, dagegen für große Schwingung, also weite Kerne, eine Unterscheidungsmöglichkeit mehr und mehr verlorengeht, wird die Wahrscheinlichkeit der Überschneidung groß sein, wenn diese schon bei kleinem Kernabstand stattfindet. Findet die Überschneidung erst bei großem Kernabstand statt, so wird sie bei der Dissoziation nur mit geringer Wahrscheinlichkeit realisiert.

Da bei kleinem Kernabstand eine Überschneidung stattfinden sollte, ist der Termverlauf so, daß eine solche angestrebt wird. Die Terme nähern sich bei der Auseinanderführung der Kerne zunächst. Dies kann bei He_2 und H_2 an mehreren Termen beobachtet worden (den ε- und s-Termen), bei denen die Überschneidung selbst sich der Beobachtung entzieht.

Nachdem die Definiertheit der Quanteneigenschaften unter verschiedenen Bedingungen ermittelt ist, lassen sich für spezielle Fälle spezielle Zuordnungsregeln angeben. Im folgenden einige Beispiele.

HCl. Erhaltung von Λ, Multiplizität und λ der einzelnen Elektronen. Sonst keine Überschneidung mit erheblicher Wahrscheinlichkeit.

CO. Erhaltung von Multiplizität, Λ und der λ fast streng. Die Symmetrieeigenschaften gerade und ungerade für Gesamtterm und Einzelelektronen verursachen Überschneidungen mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit. Hier ist durchaus mehrdeutige Zuordnung zu erwarten.

N_2, O_2. Herzbergsche Zuordnung.

CN, NO. Übergang von N_2 und O_2 zu CO.

H_2, He_2. Herzbergsche Zuordnung, dazu Andeutungen der $s\sigma \times d\sigma$-Überschneidung.

Schwere Moleküle. Hundsche Zuordnung, dazu Dissoziationsinterkombinationen in mit dem Molekulargewicht wachsendem Maße.

Die Mehrdeutigkeit der Zuordnung ist, und das soll besonders betont werden, gerade das, was dem empirischen Vorgang der Dissoziation entspricht.

Wir betrachten zwei Terme, F_1 und F_2, die sich durch zwei teilweise verwaschene Quantenzahlen unterscheiden. Die Eigenwerte dieser

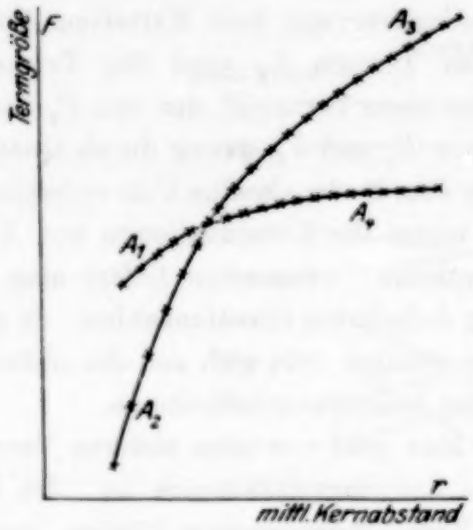


Fig. 4.

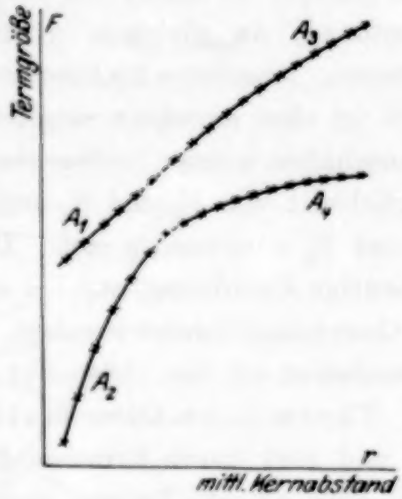


Fig. 5.

Terme mögen gegen den mittleren Kernabstand aufgetragen sein. Man hat es also nicht mit stetig veränderlichen Termen, sondern mit diskreten Punktfolgen zu tun. Für kleine und für große Kernabstände ist es ohne weiteres möglich, die Punkte in Äste A_1, A_2, A_3, A_4 (siehe Fig. 4 und 5) zusammenzufassen, im Zwischengebiet ist jedoch der Anschluß der Äste unsicher. In der Nähe des ersten Grenzfalls (Fig. 4) lassen sich die Termeigenschaften von A_1 nach A_4 und von A_2 nach A_3 verfolgen und damit die Zuordnung mit großer Wahrscheinlichkeit festlegen*. In der Nähe des zweiten Grenzfalles kann man deutlich obere und untere Zweige unterscheiden und die oberen Zweige unter sich und die unteren Zweige unter sich zuordnen (Fig. 5).

Es erhebt sich nun die Frage, ob nicht der experimentell ausführbare Dissoziationsvorgang ein Mittel in die Hand gibt, die Zuordnung festzulegen, indem man je zwei von den vier Ästen ohne die anderen erhalten könnte.

---

* Siehe Nachtrag am Schlusse.

Es stehen zwei empirische Methoden zur Untersuchung der Dissoziation zur Verfügung, die sogenannte optische Dissoziation und die rein thermische Dissoziation.

Optische Dissoziation. Der Vorgang ist folgender: Ein Term X, der mit F_1 und F_2 zunächst gar nichts zu tun hat, kombiniere mit dem Term F_2 in allen Schwingungszuständen. Je nachdem X energetisch höher oder tiefer als die Terme F_2 liegt, erhält man die F_2-Terme als Endzustände des Emissions- oder Absorptionsspektrums. Kombiniert X auch mit F_1, so liefert der Kombinationsvorgang kein Kriterium für die Zuordnung, da gleichzeitig mit den Termen F_2 auch die Terme F_1 auftreten. Absolutes Nichtkombinieren eines Terms X, der mit F_2 kombiniert, ist aber nur dann möglich, wenn F_1 und F_2 streng durch Quanteneigenschaften unterscheidbar sind. In dem Maße, als eine Unterscheidungsmöglichkeit von F_1 und F_2 entfällt, treten die Kombinationen von X mit F_1 und F_2 gleichzeitig auf. Die optische Dissoziation liefert also eine eindeutige Zuordnung nur bei streng definierten Quantenzahlen. Je mehr die Quantenzahlen verwaschen, desto weniger läßt sich aus der optischen Dissoziation ein Gesichtspunkt für die Zuordnung entnehmen.

Thermische Dissoziation. Man geht von dem tieferen Term F_2 aus und regt durch Erhitzen höhere Schwingungsniveaus an. Da beim Stoß aber aus F_2-Termen auch F_1-Terme hervorgehen können, werden immer dann beide Termreihen beobachtbar sein, wenn sie ungefähr gleiche Energien haben. Also nur im Falle völlig verwaschener Quantenzahlen, wenn die Terme sich völlig ausweichen und die eine Termreihe wesentlich höher als die andere liegt, kann es gelingen, die Terme experimentell einigermaßen getrennt zu erhalten.

Bei strenger Unterscheidbarkeit und bei völliger Verwaschenheit der Quanteneigenschaften sind Terme einer bestimmten Reihe isolierbar. Dies entspricht bei der Zuordnung der strengen Überschneidung bei definierten und dem völligen Ausweichen bei völlig verwaschenen Quanteneigenschaften. In allen Zwischenfällen liefert der Prozeß der Dissoziation beide Termreihen gemeinsam. Bei der Zuordnung entspricht dies der Mehrdeutigkeit.

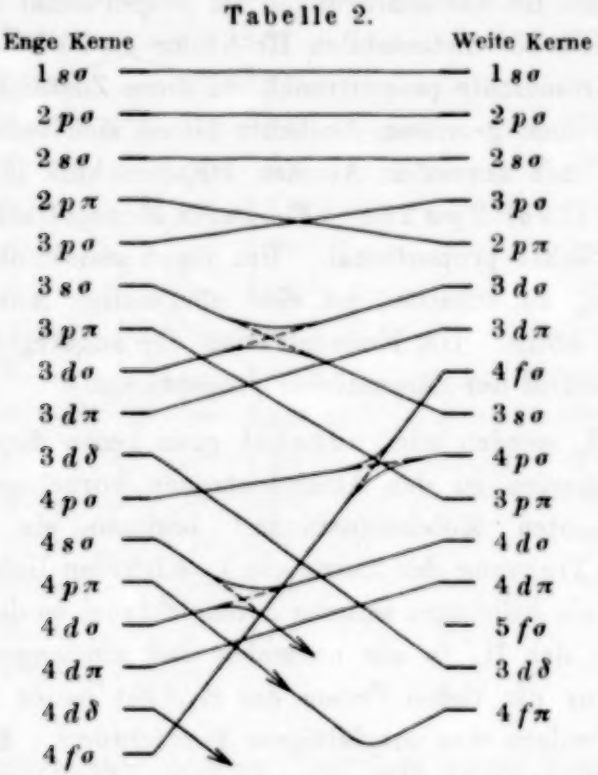
Als Beispiel soll noch die Zuordnung der Molekülterme des He_2 und des H_2 zu den Termen getrennter Atome durchgeführt werden.

He_2. Bei Helium gehören zu allen bekannten Molekültermen* zwei $1s\sigma$-Elektronen $(1s\sigma)^2$, ferner ein $2p\sigma$-Elektron. Das vierte Elektron

* W. Weizel, ZS. f. Phys. **56**, 727, 1929; W. E. Curtis und A. Harvey, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 484, 1929; G. H. Dieke, S. Imanishi und T. Takamine, ZS. f. Phys. **57**, 305, 1929.

durchläuft alle Möglichkeiten der Tabelle 1. Bei der Trennung der Kerne werden wir also stets drei Elektronen im Zustand 1 *s* erhalten, während das vierte Elektron alle Zustände nach Maßgabe der Tabelle 1 durchläuft. Wir werden alle Überschneidungen der Tabelle 1 mit sehr großer Wahrscheinlichkeit zulassen, außer den Überschneidungen $s\sigma \times d\sigma$, $p\sigma \times f\sigma$ und $p\pi \times f\pi$. Letzteren schreiben wir nur geringe Wahrscheinlichkeit zu, doch ist auch diese Überschneidung durch die Annäherung der betreffenden Terme bei mittlerem Kernabstand angedeutet.

Tabelle 2.



Die Tabelle 2 gibt das Zuordnungsschema für die Elektronen von He_2, wobei die Zuordnungen mit großer Wahrscheinlichkeit ausgezogen sind, diejenigen mit nur geringer Wahrscheinlichkeit gestrichelt.

Bei der Dissoziation des He_2-Moleküls entstehen stets drei Elektronen in einem 1 *s*-Zustand, während das vierte Elektron alle möglichen Zustände durchlaufen kann. Man hat daher anzunehmen, daß das He_2-Molekül in ein normales He-Atom und ein He-Atom in einem angeregten Zustand dissoziiert.

Der einzige Widerspruch gegen diese Zuordnung besteht in meiner früheren Angabe*, daß der Träger des He_2-Bandenspektrums aus zwei

* W. Weizel, ZS. f. Phys. **51**, 328, 1928.

angeregten He-Atomen sich bilde. Dies hatte ich früher daraus geschlossen, daß die Intensität des Bandenspektrums im Geisslerrohr mindestens quadratisch mit der Stromdichte wächst. Ich hatte angenommen, daß das gebildete He_2-Molekül sofort das Spektrum emittiere und dann so schnell zerfalle, daß es zu nochmaliger Emission nicht komme. Inzwischen haben sich jedoch Anzeichen dafür gefunden, daß das He_2-Molekül im Gasraum eine beträchtliche Lebensdauer besitzt. Dann ist folgender Mechanismus der Aussendung des Bandenspektrums denkbar.

Die Zahl der He-Atomanregungen ist proportional der Stromdichte. Die Konzentration der metastabilen He-Atome $1s\,2s\,^3S$ und $1s\,2s\,^1S$ ist ebenfalls der Stromdichte proportional, da diese Zustände ziemlich langlebig sind. Mit einer gewissen Ausbeute bilden sich beim Stoß der metastabilen Atome mit normalen Atomen He_2-Moleküle in den Zuständen $2\,^3s$ und $2\,^1s \equiv (1s\sigma)^2\,2p\sigma\,2s\sigma\,^{1,3}\Sigma$. Deren Konzentration ist also ebenfalls der Stromdichte proportional. Um einen emissionsfähigen höheren Zustand von He_2 zu erhalten, ist eine nochmalige Anregung des He_2-Grundzustandes nötig. Die Konzentration der angeregten He_2-Moleküle ist also dem Quadrat der Stromdichte proportional.

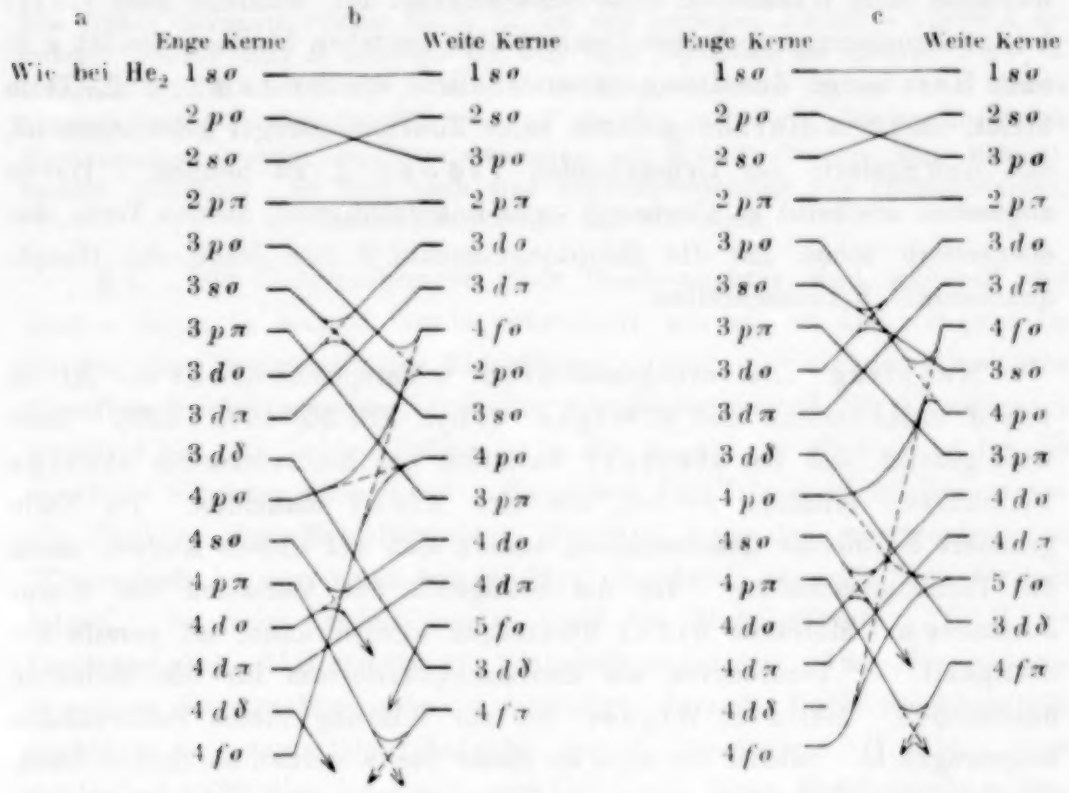
H_2. Bei H_2 werden wir zunächst ganz genau dieselbe Zuordnung der Molekülelektronen zu den Atomelektronen vornehmen wie bei He_2. Sämtliche bekannten Molekülzustände* besitzen ein $1s\sigma$-Elektron, welches bei der Trennung der Kerne ein $1s$-Elektron liefert. Das andere Elektron liefert ein beliebiges anderes Atomelektron, so daß die bekannten Molekülzustände des H_2 in ein normales und ein angeregtes H_2-Atom dissoziieren. Nur die tiefen Terme des H_2, bei denen $2p\sigma$-Elektronen vorkommen, erfordern eine sorgfältigere Betrachtung. Es sind dies die Terme $(1s\sigma)^2\,^1\Sigma$, $1s\sigma\,2p\sigma\,^1\Sigma$, $1s\sigma\,2p\sigma\,^3\Sigma$. Der erste dieser Terme ist der Grundterm des H_2, der zweite Term ist der obere Term der Lymanbanden. Der dritte Term ist vorläufig unbekannt und soll nach Heitler und London nicht stabil sein. Alle drei Terme liefern bei der Dissoziation zwei $1s$-Elektronen. Sollen die beiden Elektronen bei getrennten Kernen zu verschiedenen Kernen gehören, so ist nach Wigner und Witmer als Molekülterm nur $(1s\sigma)^2\,^1\Sigma$ und $1s\sigma\,2p\sigma\,^3\Sigma$ möglich. Gehören dagegen die Elektronen zum gleichen Kern, so erhält man den $1s\sigma\,2p\sigma\,^1\Sigma$-Term. Dieser Term ist also als Ionenterm anzusehen, er gehört zu $H^+ + H^-$ als getrennten Atomen.

---

* W. Weizel, ZS. f. Phys. **55**, 483, 1929; G. H. Dieke, ebenda, S. 447.

Dies gilt jedoch nur streng für den ersten Grenzfall. Und in der Tat findet bei H_2 eine ganz merkwürdige Überschneidung statt. Betrachten wir die beiden Terme $1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma$ und $1s\sigma\,3p\sigma\,{}^1\Sigma$. Im ersten Grenzfall entsteht bei der Dissoziation aus letzterem ein normales H-Atom und ein H-Atom in zweiquantiger Bahn. Liegt der Ionenterm

Tabelle 3.



$H^+ + H^-$ bei getrennten Atomen tiefer als dieser Zustand $H + H'$, so findet keine Überschneidung von $2p\sigma$ und $3p\sigma$ statt. Dies setzt voraus, daß die Elektronenaffinität des Wasserstoffs größer als etwa 3,5 Volt ist. Ist die Elektronenaffinität jedoch kleiner als 3,5 Volt, so liegt $H + H'$ tiefer als $H^+ + H^-$, und im ersten Grenzfall überschneiden sich $2p\sigma$ und $3p\sigma$. Überschneidungen von Termen, die nur durch die Hauptquantenzahl, also durch die Energie verschieden sind, werden nun ganz besonders stark vermieden. Denn bei der Überschneidung selbst wären ja die Terme ununterscheidbar. Hierdurch verschieben sich dann auch die Zuordnungen der höheren $p\sigma$- und $f\sigma$-Terme etwas, je nach der Größe der Elektronenaffinität von H. Die Tabelle 3 gibt das Zuordnungsschema für H_2 in den drei Fällen, daß die Elektronenaffinität a) $> 3{,}5$ Volt, b) $> 1{,}5$ und $< 3{,}5$ Volt, c) $< 1{,}5$ Volt ist. Die angegebene Zuordnung

gilt nur für die Singuletterme, bei den Triplettermen ist die Zuordnung die gleiche wie bei Helium.

Empirisch scheint der $1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma$-Term des Wasserstoffs in ein normales H und in ein H-Atom in einer zweiquantigen Bahn zu dissoziieren. Die Zuordnung wird wahrscheinlich nach Tabelle 3c vorzunehmen sein*. Die hier gegebene Zuordnungsregel klärt also die Verhältnisse beim Wasserstoff ohne Schwierigkeit auf, während nach Herzbergs Zuordnungsregel noch Unklarheiten bestehen bleiben. So ist z. B. nach Herzbergs Zuordnung unverständlich, wo der $1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma$-Term bleibt, nachdem Herzberg durch seine Zuordnungsregel gezwungen ist, den Anfangsterm der Lymanbanden $1s\sigma\,3p\sigma\,{}^1\Sigma$ zu nennen. Davon abgesehen erscheint es überhaupt recht unbefriedigend, diesem Term, der energetisch schon für die Hauptquantenzahl 2 tief liegt, die Hauptquantenzahl 3 zuzuschreiben.

Nachtrag: Die vorliegende Arbeit widerspricht nicht der Arbeit von J. v. Neumann und E. Wigner (Phys. ZS. **30**, 467, 1929). Dort wird gezeigt, daß bei stetiger Variation des Kernabstandes stetige Termkurven erhalten werden, die sich nicht schneiden. Im Falle genähert definierter Quantenzahlen ändern sich auf diesen Kurven rasch die Termeigenschaften. Da die Stetigkeit der Variation des Kernabstandes auf Moleküle nicht übertragen werden kann, ist gerade die Stetigkeit der Termkurven als Zuordnungskriterium für die Moleküle unerheblich. Herrn E. Wigner, der zur Klärung dieses Sachverhalts beigetragen hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen. Außerdem danke ich Herrn M. Kulp, der die die Zuordnung betreffenden Fragen mit mir eingehend diskutiert hat.

* H. Bethe, ZS. f. Phys. **57**, 815, 1929, berechnet etwa 0,75 Volt für die Elektronenaffinität.

Untersuchung über das Bandenspektrum des Cadmiumhydrids.

Von **Erik Svensson** in Stockholm.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1929.)

Drei verschiedene Bandensysteme des Cadmiumhydrids sind untersucht worden. Das früher bekannte System $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ ist nun zwischen λ 3800 $\rightarrow \lambda$ 5600 Å erforscht. Ferner tritt in Analogie mit dem HgH-Spektrum ein System $^2\Sigma' \rightarrow {}^2\Sigma$ zwischen λ 2900 und λ 3500 Å auf, nebst einer einzelnen Bande eines dritten Systems, wahrscheinlich dem Übergang $^2\Sigma'' \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$ angehörig. Die verschiedenen Bandensysteme werden in Übereinstimmung mit Hunds Theorie über Molekülspektra diskutiert. Es folgt auch eine Auseinandersetzung von Termkonstanten, Dissoziationsenergie und Störungen.

§ 1. Die Untersuchungen über Bandenspektra sind während der letzten Jahre in hohem Grade entwickelt worden, so daß wir jetzt im Besitze einer Systematik der Molekülspektra sind, die in vielen Hinsichten dieselben fruchttragenden Ergebnisse wie die Systematik der Atomspektra gezeitigt hat. In beiden Fällen ist ja die Anzahl der Elektronen für die spektrale Struktur maßgebend. Besonders deutliche Verhältnisse zeigen die Spektra der Metallhydride. Es tritt hier der spektroskopische Wechselsatz hervor, wenn wir den Hydriden durch das periodische System folgen. So zeigt beispielsweise CuH ein Singulettsystem, CdH ein Dublettsystem, AlH wieder ein Singulettsystem usw. Auch der spektroskopische Verschiebungssatz ist bestätigt, da z. B. Be^+H ein Singulettspektrum von demselben Charakter wie das neutrale CuH gibt. Noch deutlicher trifft dies bei Zn^+H und Cd^+H zu, deren Bandenspektra denjenigen von CuH und AgH ganz analog sind. Ich verweise hier auf die Arbeiten von E. Bengtsson und B. Grundström* bzw. E. Bengtsson und R. Rydberg**, worin diese Spektra behandelt sind.

Betreffs der neutralen, dieser Gruppe angehörenden Metallhydride gibt es nur für CaH, MgH und HgH eingehende Darstellungen. Ich beabsichtige hier ausführlich über das CdH-Spektrum zu berichten, d. h. in erster Linie eine Analyse des schon bekannten, aber unvollständig untersuchten $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Systems zwischen λ 5600 — λ 3800 Å zu geben. Weiter gibt es ein System $^2\Sigma' - {}^2\Sigma$ bei λ 3500 — λ 2900 Å. Hierzu kommt noch ein Bandensystem bei λ 4930, dessen Beziehungen zum System $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ näher erörtert werden.

---

* E. Bengtsson und B. Grundström, ZS. f. Phys. **57**, 1, 1929.

** E. Bengtsson und R. Rydberg, ebenda **57**, 648, 1929.

Die von Hund* und Mulliken** auf theoretischem Wege abgeleiteten Elektronenterme der Metallhydride und ihre gegenseitige Lage sind vor kurzer Zeit von Hulthén*** vom empirischen Standpunkte aus besprochen worden. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, daß für sämtliche Hydride der Gruppe die beiden erstgenannten Bandensysteme zu gewissen Elektronenniveaus im entsprechenden Metall in Beziehung gesetzt werden können, so daß das niedrigste $^2\Sigma$-Niveau aus dem normalen Zustand des Metallatoms entsteht und die übrigen $^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi_{3/2}$ und $^2\Sigma'$ aus dem ^3P-Triplett hervorgehen. Betreffs des Σ''-Termes läßt sich wegen ungenauer Kenntnis seines Kernschwingungsniveaus keine sichere Angabe seines Ursprungs machen, obwohl der ^1P-Term in Cd sich hierfür gut eignet.

Dank der Analyse einer Reihe höherer Kernschwingungszustände sind wir imstande, hierunter diese Beziehungen eingehend zu prüfen.

§ 2. Hinsichtlich der Methoden zur Darstellung des Spektrums verweise ich auf die Dissertation von Hulthén sowie auf seine Arbeiten über das HgH-Spektrum****. Ein großer Teil der Platten ist mit einem 6,5 m-Rowlandgitter im Institut zu Lund aufgenommen. Ferner ist besonders das $^2\Sigma' \rightarrow {}^2\Sigma$-System bearbeitet worden, wobei ich Platten benutzt habe, die Hulthén im Institut für theoretische Physik in Kopenhagen aufgenommen hat.

Das $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-System. Eine Übersicht des behandelten Spektralgebietes liefert Fig. 1, wo die Kreise die Intensitäten der Banden roh wiedergeben. Sämtliche in Fig. 1 angegebene Banden sind eingehend gemessen und analysiert, um aber Platz zu sparen, habe ich in den Tabellen 1 bis 9 nur so viele Banden mitgenommen, als erforderlich sind, um direkte Auskunft über sämtliche Kernschwingungs- und Rotationszustände zu erhalten.

Die Banden sind genau von derselben Struktur wie die Hg-Banden, weshalb bezüglich Serienbezeichnung und Berechnung der Konstanten auf die Arbeit von Hulthén† verwiesen wird. Hier wollen wir jedoch die jetzt gebräuchliche Liniennumerierung benutzen, die von der totalen Quantenzahl (J) der Endzustände festgelegt wird. In dieser Form ge-

---

* F. Hund, ZS. f. Phys. **51**, 759, 1928.
** R. Mulliken, Phys. Rev. **33**, 730, 1929.
*** E. Hulthén, Arkiv f. Mat., Astr. och Fysik **21**, Nr. 5, 1929.
**** E. Hulthén, Diss. Lund 1923; ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925; **50**, 319, 1928.
† E. Hulthén, ZS. f. Phys. **50**, 319, 1928.

schrieben, gehen die von Hulthén für HgH gefundenen Termdifferenzen in die folgenden über:

$$R_1(J) - P_1(J) = \Delta F_1''(J) = F_1''(J+1) - F_1''(J-1),$$
$$R_2(J) - P_2(J) = \Delta F_2''(J) = F_2''(J+1) - F_2''(J-1).$$

Diese für die Anfangszustände gültigen Kombinationen sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte der Kombinationen in den entsprechenden Banden. Die Differenzen der Endzustände und den Wechselwirkungsterm $\Delta\,{}^2\Sigma$ erhalten wir aus folgenden Relationen:

$$R_1(J-1) - P_1(J+1) = \Delta F_1'''(J) = F_1'''(J+1) - F_1'''(J-1),$$
$$R_2(J-1) - P_2(J+1) = \Delta F_2'''(J) = F_2'''(J+1) - F_2'''(J-1),$$
$$Q_1(J) - P_2(J+1) = R_1(J) - Q_2(J+1) = \Delta\,{}^2\Sigma = F_2''(J+1) - F_1''(J),$$

die in Tabelle 11 berechnet sind.

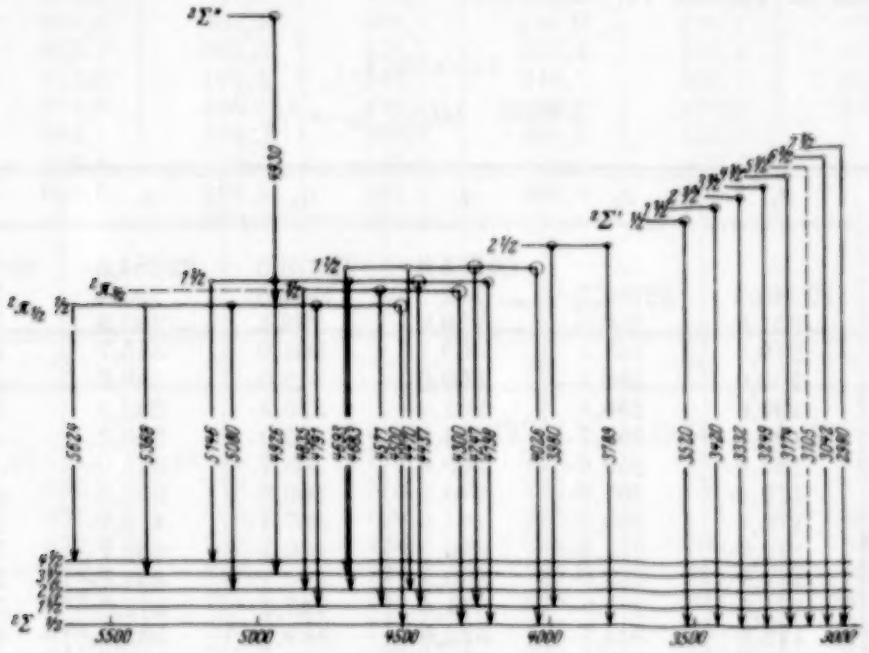


Fig. 1. Niveauschema über das Bandenspektrum von CdH.

Aus den Tabellen können wir die üblichen Konstanten für CdH (Tabelle 12 und 13) ableiten. Dabei bedeutet:

ν_0 die Nullage der Banden,

A den Elektronenterm,

J_n das Trägheitsmoment für die Kernschwingungszahl n,

$$B = \frac{h}{8\pi^2 J_n},$$

δ^n die Wechselwirkungskonstante,

r^n die entsprechende Bezeichnung des Kernabstandes.

Das $^2\Sigma' \rightarrow {}^2\Sigma$-System. Dies tritt als eine ungewöhnlich lange Serie von nach Rot abschattierten Banden hervor, die das Gebiet λ 3500 — λ 2900 Å umfaßt. Die Banden bestehen aus Dublett-, P- und R-Zweigen ($P_1 P_2 R_1 R_2$). Die Serien sind in den Tabellen 14 bis 17 angegeben. Die Differenzen der Anfangszustände finden sich in Tabelle 18. Da die Endzustände hier dieselben sind wie die des Systems $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$, wird betreffs dieser Differenzen auf die Tabelle 11 verwiesen. Die dem Übergang $5^1/_2 \rightarrow {}^1/_2$ entsprechende Bande ist dabei fortgelassen infolge der Schwierigkeiten, sie von Überlagerungen der OH-Bande λ 3064 zu unterscheiden. In den Banden λ 3520 und λ 3332 ist die Messungsgenauigkeit durch Überlagerungen anderer Banden herabgesetzt. Fortgelassen sind ferner Messungen von Banden, die Übergängen nach höheren Endzuständen entsprechen. Die Konstanten des Anfangszustandes $^2\Sigma''$ sind in Tabelle 19 berechnet.

Tabelle 1.

λ 4500. $^2\Pi_{1/2}$: $^1/_2 \rightarrow {}^1/_2$.

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
$^1/_2$	—	—	22265,5	22276,3	22284,5	22293,0
$1^1/_2$	22245,3	22264,5	262,2	283,6	293,4	311,3
$2^1/_2$	231,9	259,6	259,9	292,1	303,9	331,5
$3^1/_2$	219,8	257,7	259,1	301,9	315,7	352,6
$4^1/_2$	209,0	256,4	259,6	312,9	328,6	375,1
$5^1/_2$	199,6	256,4	261,4	325,3	342,9	398,3
$6^1/_2$	191,5	257,7	264,5	339,0	358,2	423,2
$7^1/_2$	184,8	259,6	269,0	353,7	375,0	449,1
$8^1/_2$	179,4	263,9	274,6	369,9	392,9	476,3
$9^1/_2$	175,4	269,0	281,8	387,4	412,4	504,9
$10^1/_2$	172,8	275,6	290,2	406,1	432,7	534,5
$11^1/_2$	171,8	283,6	300,2	426,1	454,7	565,4
$12^1/_2$	171,8	292,9	311,4	447,4	477,8	597,7
$13^1/_2$	173,8	303,7	324,0	469,9	502,0	630,9
$14^1/_2$	177,1	315,8	338,0	493,9	527,7	665,6
$15^1/_2$	181,9	329,2	353,6	518,9	554,5	701,4
$16^1/_2$	188,2	344,3	370,5	545,4	582,7	738,5
$17^1/_2$	195,8	360,8	389,1	573,1	612,5	776,7
$18^1/_2$	205,3	378,9	408,9	602,3		
$19^1/_2$	216,5	398,3	430,4			
$20^1/_2$	229,3	419,6	453,4			
$21^1/_2$	243,7	442,0	477,8			
$22^1/_2$	259,6	466,4	504,3			
$23^1/_2$	277,7	492,3	532,1			
$24^1/_2$	297,5	519,7	561,7			
$25^1/_2$	318,4	549,0	593,2			
$26^1/_2$		580,3	626,5			
$27^1/_2$		612,6				

Tabelle 2.

λ 4791. $^2\Pi_{1/2}$: $^1/_2 \rightarrow 1^1/_2$.

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
$^1/_2$	—	—	20929,1	20939,3	20947,9	20956,1
$1^1/_2$	20910,5	20928,2	927,4	947,1	958,4	975,2
$2^1/_2$	898,0	925,4	926,1	956,7	970,0	996,4
$3^1/_2$	888,0	924,3	927,4	968,1	983,9	21018,8
$4^1/_2$	879,7	924,9	930,4	981,4	999,4	043,2
$5^1/_2$	873,5	927,4	935,4	996,4	21016,8	069,6
$6^1/_2$	869,0	931,8	942,1	21013,2	035,9	097,5
$7^1/_2$	866,4	938,0	950,7	031,8	056,9	127,2
$8^1/_2$	866,0	946,2	961,3	052,3	079,6	158,9
$9^1/_2$	867,3	956,1	973,7	074,5	104,3	192,0
$10^1/_2$	870,6	968,1	988,1	098,7	130,7	227,0
$11^1/_2$	875,9	982,0	21004,4	124,6	158,9	264,1
$12^1/_2$	883,3	997,8	022,7	152,4	189,2	302,5
$13^1/_2$	892,7	21015,9	042,9	182,0	221,0	343,0
$14^1/_2$	904,2	035,5	065,3	213,6	255,0	385,3
$15^1/_2$	917,8	057,5	089,7	247,0	290,7	429,5
$16^1/_2$	933,7	081,3	116,1	282,4	328,4	475,5
$17^1/_2$	951,6	107,4	144,7	319,7	368,1	523,5
$18^1/_2$	971,8	135,6	175,4	359,1	410,0	573,1
$19^1/_2$	994,4	166,0	208,3	400,5	453,6	
$20^1/_2$	21018,8	198,6	243,6	444,0	499,7	
$21^1/_2$	046,6	233,6	281,2	489,6	547,8	
$22^1/_2$		270,8	321,2			

Tabelle 3.

λ 5081. $^2\Pi_{1/2}$: $^1/_2 \rightarrow 2^1/_2$.

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
$^1/_2$	—	—	19715,2	19732,1	19734,1	19748,9
$1^1/_2$	19697,6	19720,2	714,0	738,8	745,1	766,7
$2^1/_2$	686,7	716,5	715,1	747,8	759,4	786,7
$3^1/_2$	681,0	715,1	720,2	758,8	776,6	809,5
$4^1/_2$	675,4	718,2	726,2	774,5	795,3	836,4
$5^1/_2$	672,9	723,6	734,7	792,8	816,1	865,8
$6^1/_2$	672,9	731,7	745,8	813,2	839,5	897,5
$7^1/_2$	675,4	742,2	759,5	836,2	865,7	931,4
$8^1/_2$	681,0	755,7	775,8	861,7	894,2	968,1
$9^1/_2$	687,8	771,0	794,2	889,3	924,7	20006,9
$10^1/_2$	698,1	789,6	815,5	920,0	958,0	048,8
$11^1/_2$	711,2	810,2	839,5	952,7	994,1	092,2
$12^1/_2$	726,6	833,6	866,0	988,2	20032,9	138,4
$13^1/_2$	745,1	859,9	895,3	20026,5	073,2	187,3
$14^1/_2$	766,4	888,8	927,4	067,0		238,6
$15^1/_2$	790,6	920,5	962,3	110,3		292,7
$16^1/_2$	817,7	955,5	999,9	156,4		349,7
$17^1/_2$	848,1	992,8	20041,2	205,1		408,5
$18^1/_2$	881,5	20033,3	085,1	256,9		470,8
$19^1/_2$	918,5	076,9	132,4	311,5		535,7
$20^1/_2$	958,2		182,5	369,4		
$21^1/_2$				430,3		

Tabelle 4.

λ 5368. $^2\Pi_{1/2}$: $^1/_2 \rightarrow 3^1/_2$.

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
$2^1/_2$	—	18651,8	18654,0	18683,1	18698,2	18721,8
$3^1/_2$	18621,4	654,0	660,5	698,2	717,5	748,7
$4^1/_2$	621,4	660,5	671,8	716,7	740,5	778,5
$5^1/_2$	622,9	669,9	684,9	738,6	766,5	811,7
$6^1/_2$	628,2	682,3	701,4	763,7	795,2	848,2
$7^1/_2$	636,8	698,2	721,0	792,1	827,0	887,4
$8^1/_2$	648,6	717,5	744,1	823,7	862,4	929,9
$9^1/_2$	664,1	740,5	770,6	858,7	901,0	976,0
$10^1/_2$	683,1	766,5	800,1	896,8	942,9	19025,3
$11^1/_2$	705,6	796,1	834,2	938,3	988,4	077,8
$12^1/_2$	731,6	829,3	871,3	983,7	19037,4	133,9
$13^1/_2$	762,0	865,9	912,3	19032,5	090,3	193,4
$14^1/_2$	796,1	906,8	957,0	084,9	146,5	256,7
$15^1/_2$	834,2	951,3	19005,8	141,0	206,9	323,3
$16^1/_2$	876,4	999,9	058,8	201,0	270,9	
$17^1/_2$	923,1	19052,8	116,1	265,1		
$18^1/_2$	974,4	109,9	178,0	333,4		
$19^1/_2$	19030,8	171,6	244,6			
$20^1/_2$	092,4	238,2	316,5			
$21^1/_2$	159,4	310,0				
$22^1/_2$		387,6				

Tabelle 5.

λ 4300. $^2\Pi_{3/2}$: $^1/_2 \rightarrow {}^1/_2$.

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
$^1/_2$	—	—	—	—	23284,7	23294,7
$1^1/_2$	—	—	23263,7	23283,9	293,7	313,8
$2^1/_2$	23232,1	23262,7	262,2	292,6	304,5	334,6
$3^1/_2$	220,1	260,3	262,2	302,3	316,5	356,5
$4^1/_2$	209,5	259,5	263,7	313,8	330,0	380,1
$5^1/_2$	200,4	260,3	266,6	326,7	344,8	404,8
$6^1/_2$	192,8	262,7	270,9	340,9	361,0	431,0
$7^1/_2$	186,5	266,6	276,7	356,5	378,7	458,4
$8^1/_2$	182,3	271,6	283,9	373,6	397,7	487,2
$9^1/_2$	179,1	278,4	292,6	392,1	418,1	517,4
$10^1/_2$	177,6	286,4	302,9	412,0	439,9	548,9
$11^1/_2$	177,6	296,2	314,6	433,3	463,2	581,8
$12^1/_2$	179,1	307,3	327,7	456,0	488,0	615,9
$13^1/_2$	182,3	320,0	342,4	480,1	513,9	651,4
$14^1/_2$	187,2	334,0	358,6	505,7	541,3	688,2
$15^1/_2$	193,7	349,8	376,3	532,4	570,2	726,4

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
$16^1/_2$	23201,8	23366,9	23395,5	23561,0	23600,6	23765,7
$17^1/_2$	211,6	385,8	416,3	590,8	632,2	806,5
$18^1/_2$	223,1	406,2	438,7	622,0	665,5	848,6
$19^1/_2$	236,3	428,1	462,5	654,9	700,0	892,0
$20^1/_2$	251,1	451,6	488,0	689,4	736,2	936,8
$21^1/_2$	267,7	476,7	515,3	724,8	773,7	982,6
$22^1/_2$	286,4	503,7	544,0	762,1	812,8	24030,1
$23^1/_2$	306,6	532,3	574,5	800,8	853,3	078,7
$24^1/_2$	328,8	562,2	606,9	840,9	895,5	128,7
$25^1/_2$	352,9	594,1	640,7	882,7	938,9	180,3
$26^1/_2$	378,7	627,2	676,6	926,2	984,7	
$27^1/_2$	406,2	662,3	713,3	971,8	24032,0	
$28^1/_2$	436,8	698,5			079,8	
$29^1/_2$	469,4				130,0	
$30^1/_2$	502,5				181,6	
$31^1/_2$	537,0					
$32^1/_2$	573,1					

Tabelle 6.

λ 4198. $^2\Pi_{1/2}$: $1^1/_2 \rightarrow {}^1/_2$.

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
$^1/_2$	—	—	23943,9	23952,9	23962,2	23969,7
$1^1/_2$	23922,5	23940,3	938,9	959,6	968,8	987,3
$2^1/_2$	907,9	936,8	935,6	967,2	977,5	24005,8
$3^1/_2$	894,7	933,4	933,4	975,5	987,4	025,2
$4^1/_2$	882,6	930,8	932,3	984,7	998,0	045,5
$5^1/_2$	871,5	929,3	932,3	994,9	24009,5	066,7
$6^1/_2$	860,9	928,1	932,4	24005,7	021,9	088,5
$7^1/_2$	851,5	928,1	934,3	017,6	035,3	111,4
$8^1/_2$	843,1	929,2	936,8	030,1	049,3	134,8
$9^1/_2$	835,5	930,9	940,2	043,7	064,4	159,3
$10^1/_2$	829,1	934,1	944,7	058,1	079,9	184,5
$11^1/_2$	823,6	937,9	950,2	073,3	096,9	210,6
$12^1/_2$	819,2	942,7	956,4	089,5	114,1	237,2
$13^1/_2$	815,9	948,6	963,7	106,4	132,1	264,7
$14^1/_2$	813,5	955,5	971,8	123,9	150,6	—
$15^1/_2$	811,9	962,9	981,8	141,9	170,3	321,9
$16^1/_2$	811,1	971,8		161,4	191,3	
$17^1/_2$	811,1	981,8			213,2	
$18^1/_2$	813,5					

Tabelle 7.

λ 5146. $^2\Pi_{1/2}$: $1^1/_2 \rightarrow 4^1/_2$.

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
$1^1/_2$	19428,5	19450,6	19445,1	19468,9	—	19496,8
$2^1/_2$	426,7	450,6	455,0	480,7	19496,8	519,1
$3^1/_2$	426,7	455,0	465,5	496,8	519,1	546,6
$4^1/_2$	428,9	464,0	478,7	517,7	544,2	578,6
$5^1/_2$	434,9	476,9	495,6	542,5	573,0	614,3
$6^1/_2$	445,1	494,0	516,8	571,2	606,1	654,1
$7^1/_2$	459,4	514,5	542,0	603,7	643,3	697,6
$8^1/_2$	477,7	539,5	571,2	640,3	683,4	745,1
$9^1/_2$	500,5	568,6	605,1	681,1	—	796,7
$10^1/_2$	527,8	602,1	643,3	726,2	778,8	852,5
$11^1/_2$	559,9	640,3	686,4	775,6	832,8	912,7
$12^1/_2$	596,9	681,9	734,1	829,3	—	
$13^1/_2$	638,8	730,4	786,7	887,9	955,2	
$14^1/_2$	686,4	781,3	844,6	951,5		
$15^1/_2$	738,8	841,0	907,6			
$16^1/_2$		903,9				

Tabelle 8.

λ 4026. $^2\Pi_{3/2}$: $1^1/_2 \rightarrow {}^1/_2$.

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
$^1/_2$	—	—	—	—	24964,5	24974,5
$1^1/_2$	—	—	24943,6	24963,8	972,9	992,3
$2^1/_2$	24911,5	24941,8	941,0	971,3	982,0	25012,0
$3^1/_2$	898,9	939,7	939,7	980,0	992,3	032,4
$4^1/_2$	887,1	937,4	939,7	989,5	25003,5	053,6
$5^1/_2$	876,2	936,2	939,7	25000,1	015,7	075,8
$6^1/_2$	866,2	936,2	941,8	012,0	029,0	098,9
$7^1/_2$	857,6	937,4	944,6	024,5	043,1	123,0
$8^1/_2$	850,0	939,7	948,4	038,1	058,4	148,0
$9^1/_2$	843,5	942,8	953,3	052,8	074,6	173,9
$10^1/_2$	838,1	947,2	959,3	068,5	091,8	200,7
$11^1/_2$	834,0	952,6	966,5	085,1	109,9	228,8
$12^1/_2$	830,8	959,3	974,5	102,8	129,0	257,1
$13^1/_2$	828,7	966,5	983,6	121,2	148,0	286,0
$14^1/_2$	827,5	975,5	993,2	140,7	170,3	317,6
$15^1/_2$	827,5	984,5	25003,5	161,7	193,1	349,9
$16^1/_2$	830,8	993,2	015,7	181,8	216,8	382,2
$17^1/_2$	834,0	25007,8	032,4	207,3	240,9	415,2
$18^1/_2$	839,4	022,4	047,2	230,7	265,8	449,2
$19^1/_2$	844,9	036,6	063,1	255,2	291,6	483,6
$20^1/_2$	851,4	052,8	080,0	280,6	317,8	518,7

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
$21^1/_2$	24859,3	25068,5	25097,7	25307,0	25344,7	25554,1
$22^1/_2$	868,4	086,0	116,3	333,5	372,5	590,2
$23^1/_2$	878,0	104,4	135,4		399,9	
$24^1/_2$	888,2		157,7		429,4	
$25^1/_2$	899,8		180,6		458,8	
$26^1/_2$	912,5		204,5		488,4	
$27^1/_2$	925,9		228,8		517,3	
$28^1/_2$	939,7		255,2		549,5	
$29^1/_2$	955,2		282,0		580,7	
$30^1/_2$	971,3				611,9	
$31^1/_2$	987,1					
$32^1/_2$	25003,5					

Tabelle 9.

λ 3980. $^2\Pi_{3/2}$: $2^1/_2 \rightarrow 1^1/_2$.

J	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
$^1/_2$	—	—	—	—	25238,5	25247,4
$1^1/_2$	—	—	—	25238,5	244,8	263,7
$2^1/_2$	25189,0	25216,8	25216,1	243,7	252,2	280,6
$3^1/_2$	174,1	212,2	211,5	249,6	259,8	297,9
$4^1/_2$	161,7	208,8	209,9	257,1	271,3	317,6
$5^1/_2$	149,3	206,3	209,9	267,9	283,2	339,1
$6^1/_2$	140,7	206,3	211,4	279,6	296,6	362,9
$7^1/_2$	133,0	207,3	216,1	292,7	311,4	387,0
$8^1/_2$	126,8	211,5	221,1	306,9	327,5	412,4
$9^1/_2$	121,2	216,1	227,4	322,3	344,7	438,3
$10^1/_2$	118,5	222,0	235,0	339,2	362,9	466,4
$11^1/_2$	116,3	228,8	243,7	356,8	382,2	494,4
$12^1/_2$	115,8	236,9	253,6	375,7	402,8	524,3
$13^1/_2$	115,8	246,3	264,5	395,7	424,3	556,4
$14^1/_2$	117,9	257,1		416,5		590,2
$15^1/_2$	121,2	271,3				
$16^1/_2$		286,0				

In sämtlichen Banden treten Störungen auf, die dadurch gekennzeichnet sind, daß eine plötzliche Variation in der Dublettaufspaltung $P_1(J) - P_2(J+1)$ und im entsprechenden Ausdrucke des R-Dublett stattfindet. Nach einer von Kronig* aufgestellten Theorie tritt eine Störung ein, wenn zwei Terme des Moleküls mit gleichen Impulsquanten J, aber verschiedenen zugehörigen Elektronentermen zufälligerweise dieselben Termwerte haben. Große Möglichkeiten dazu gibt es zwischen $^2\Pi$ und den hier behandelten $^2\Sigma'$-Zuständen im Cadmiumhydrid. Die Betrachtungen Kronigs sind schon von Jenkins** für CN und von Dieke*** für He_2 geprüft worden.

* R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928.

** F. Jenkins, Phys. Rev. **33**, 285, 1929.

*** G. H. Dieke, Nature, März 1929.

Fig. 2 gibt ein Bild des Störungsverlaufs in der Bande λ 3420, wo die Abszisse die Molekülrotation (m) wiedergibt und die Ordinaten den Unterschied zwischen den aus den Konstanten berechneten Werten der

Fig. 2. Störungen in der Bande λ 3420.

Terme und den direkt beobachteten. Fast identische Störungen treten dabei gleichzeitig für $F_1'(J)$ und $F_2'(J+1)$ auf, welche Terme derselben Kernrotation im Molekül entsprechen. In den übrigen Banden sind gleichartige Störungen vorhanden; infolge Überlagerungen angrenzender

Tabelle 10.

n'	$^1/_2$		$1^1/_2$		n_1'	$^1/_2$		$1^1/_2$		$2^1/_2$	
J	$\Delta F_1'$	$\Delta F_2'$	$\Delta F_1'$	$\Delta F_2'$		$\Delta F_1'$	$\Delta F_2'$	$\Delta F_1'$	$\Delta F_2'$	$\Delta F_1'$	$\Delta F_2'$
$1^1/_2$	48,1	47,3	46,3	46,2		—	—	—	—	—	—
$2^1/_2$	72,0	71,0	69,6	69,0		72,4	71,9	70,3	69,9	63,2	63,8
$3^1/_2$	95,9	94,9	92,7	91,8		96,4	96,2	93,3	92,7	85,7	85,7
$4^1/_2$	119,6	118,7	115,4	114,7		120,5	120,6	116,4	116,2	109,6	108,8
$5^1/_2$	143,3	141,9	138,0	137,4		144,4	144,5	139,5	139,6	133,9	132,8
$6^1/_2$	166,7	165,5	161,0	161,6		168,2	168,3	162,7	162,7	155,9	156,6
$7^1/_2$	190,2	189,5	183,8	183,1		192,2	191,8	185,6	185,6	178,4	179,7
$8^1/_2$	213,5	212,4	206,2	205,6		215,4	215,6	208,5	208,4	200,7	200,9
$9^1/_2$	237,0	235,9	228,9	228,4		239,0	239,0	231,1	231,1	223,5	222,2
$10^1/_2$	259,9	258,9	250,8	250,4		262,3	262,5	253,7	253,6	244,4	244,4
$11^1/_2$	282,9	281,7	273,3	272,7		285,6	285,6	276,0	276,0	265,9	265,6
$12^1/_2$	306,0	304,8	294,9	294,5		308,9	308,6	298,2	297,9	287,0	287,4
$13^1/_2$	328,2	327,2	316,2	316,1		331,6	331,4	320,1	319,5	308,5	310,1
$14^1/_2$	350,6	349,8	337,1	337,6		354,1	354,2	342,8	342,1		333,1
$15^1/_2$	372,6	372,2	358,4	359,0		376,5	376,6	264,4	364,3		
$16^1/_2$	394,5	394,2	380,2			398,8	398,8	386,0	385,4		
$17^1/_2$	416,7	415,9	402,1			420,6	420,7	406,9	407,4		
$18^1/_2$	438,2	437,5				442,4	442,4	426,4	426,8		
$19^1/_2$	459,2	458,8				463,7	463,9	446,7	447,0		
$20^1/_2$	480,9					485,1	485,2	466,4	465,9		
$21^1/_2$	501,2					506,0	505,9	485,4	485,6		
$22^1/_2$						526,4	526,4	504,1	504,2		
$23^1/_2$						546,7	546,7	521,9			
$24^1/_2$						566,7	565,5	541,2			
$25^1/_2$						586,0	586,2	559,0			
$26^1/_2$						606,0		575,9			
$27^1/_2$						625,8		591,4			
$28^1/_2$						643,0		609,8			
$29^1/_2$						660,6		625,5			
$30^1/_2$								640,6			

Tabelle 11.

n''	$^1/_2$		$1^1/_2$		$2^1/_2$		$3^1/_2$		$4^1/_2$		$^1/_2$	$1^1/_2$	$2^1/_2$	$3^1/_2$	$4^1/_2$
J	$\Delta F_1''$	$\Delta F_2''$	$\Delta F_1''$	$\Delta F_2''$	$\Delta F_1''$	$\Delta F_2''$	$\Delta F_1''$	$\Delta F_2''$	$\Delta F_1''$	$\Delta F_2''$	$J^2\Sigma$				
$^1/_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8	0,7	—	—	—
$1^1/_2$	52,6	33,4	49,9	30,7	47,4	28,8	—	26,8	—	—	1,3	1,1	1,0	—	—
$2^1/_2$	73,6	53,6	70,4	50,9	64,8	47,9	—	43,9	—	41,8	2,1	1,8	1,7	—	0,0
$3^1/_2$	94,9	75,1	90,3	71,5	84,5	67,0	76,8	61,3	67,9	55,1	2,7	2,5	2,2	1,0	1,4
$4^1/_2$	116,1	96,2	110,4	91,4	103,7	85,9	94,6	78,8	84,2	69,7	3,2	3,0	2,6	1,9	1,7
$5^1/_2$	137,1	117,4	130,4	111,4	122,4	104,7	112,3	96,2	99,1	84,6	3,8	3,6	3,2	2,7	1,7
$6^1/_2$	158,1	138,7	150,4	131,6	140,7	123,6	129,7	113,5	113,6	99,8	4,5	4,1	3,6	3,1	2,3
$7^1/_2$	178,8	159,3	169,9	151,3	159,1	141,8	146,6	130,7	128,4	114,6	5,1	4,5	4,0	3,4	2,5
$8^1/_2$	199,6	180,1	189,6	171,1	177,9	160,4	162,9	146,9	142,8	129,0	5,6	5,1	4,5	3,7	2,6
$9^1/_2$	220,1	200,7	209,0	190,8	196,1	178,6	179,3	163,4	155,6	143,0	6,2	5,6	4,8	4,1	3,0
$10^1/_2$	240,6	221,3	228,4	210,0	213,5	196,7	195,4	179,9	—	156,4	6,6	6,1	5,5	4,3	3,1
$11^1/_2$	260,9	241,6	247,4	229,2	231,4	214,7	211,3	196,0	181,9	170,6	7,3	6,6	5,9	4,7	3,5
$12^1/_2$	280,9	261,7	266,2	248,2	249,0	232,4	226,4	211,9	194,0	182,3	7,8	7,0	6,2	5,1	3,7
$13^1/_2$	300,7	281,9	285,0	267,0	266,5	250,1	241,3	227,1	—		8,2	7,4	6,4	5,4	3,7
$14^1/_2$	320,1	301,7	303,2	285,5	282,6	266,8	256,1	242,1	216,4		8,8	7,9	6,8	5,6	3,6
$15^1/_2$	339,5	321,3	321,3	304,0		283,1	270,1	256,8			9,2	8,3	6,8	5,9	3,7
$16^1/_2$	358,7	340,6	339,1	322,1		299,9	283,8	270,5			9,6	8,7	7,1	6,0	
$17^1/_2$	377,4	359,6	356,6	339,9		316,4	296,5				10,2	9,0	7,9	6,2	
$18^1/_2$	396,0	378,4	373,7	357,5		331,6					10,6	9,4	8,2	6,4	
$19^1/_2$	414,4	397,0	391,2	374,5							10,8	9,6		6,4	
$20^1/_2$	432,3	415,3	407,0								11,4	10,0		6,5	
$21^1/_2$	449,8	433,1									11,6	10,4			
$22^1/_2$	467,1	450,3									12,0				
$23^1/_2$	484,0	467,9									12,4				
$24^1/_2$	500,4	484,6									12,8				
$25^1/_2$	516,8	501,5									12,9				
$26^1/_2$	532,7	518,0									13,9				
$27^1/_2$	547,9										14,8				
$28^1/_2$	562,6														
$29^1/_2$	577,3														
$30^1/_2$	593,0														
$31^1/_2$	608,5														

Tabelle 12.

Die Konstanten der $^2\Pi$-Terme.

	n'	A'	B'	$\vartheta^{n'}$	$J^{n'} \cdot 10^{40}$	$r^{n'} \cdot 10^8$
$^2\Pi_{1/2}$	1/2	22271,5	5,95	— 0,31	4,655	1,687
	1 1/2	23948,6	5,73	— 0,22	4,834	1,720
$^2\Pi_{3/2}$	1/2	23272,1	6,02	— 0,005	4,601	1,678
	1 1/2	24952,6	5,78		4,792	1,712
	2 1/2	26563,8	5,4		5,130	1,771

Tabelle 13.

Die Konstanten der $^2\Sigma$-Terme.

Bande	n''	n'	ν_0	A''	B''	$^2\vartheta^{n''}$	$J^{n''} \cdot 10^{40}$	$r^{n''} \cdot 10^8$
4500	1/2	1/2	22271,5	0	5,32	0,59	5,207	1,785
4791	1 1/2	1/2	20934,4	1337,1	5,04	0,54	5,496	1,833
5081	2 1/2	1/2	19722,2	2549,3	4,71	0,48	5,881	1,897
5368	3 1/2	1/2	18656,7	3614,8	4,32	0,40	6,412	1,981
5146	4 1/2	1 1/2	19452,5	4496,1	3,81	0,30	7,270	2,109

Tabelle 14.

J	λ 3524. $^2\Sigma'$: 1/2 → 1/2				λ 3420. $^2\Sigma'$: 1 1/2 → 1/2			
	P_1	P_2	R_1	R_2	P_1	P_2	R_1	R_2
1/2	—	—	28363,0	28366,1	—	—	29211,3	29211,3
1 1/2	28331,4	28344,4	359,8	366,1	29179,0	—	207,3	211,3
2 1/2	310,8	331,7	351,5	363,0	158,7	29179,0	197,3	207,3
3 1/2	286,1	312,3	338,1	354,4	132,9	157,7	183,0	197,3
4 1/2	256,2	287,9	319,9	341,3	102,5	132,0	163,5	182,3
5 1/2	221,9	258,3	296,6	323,0	067,1	101,0	139,3	162,2
6 1/2	182,6	224,0	268,6	299,2	026,4	065,0	110,0	137,5
7 1/2	138,5	184,5	236,1	270,7	28981,2	024,0	075,6	108,0
8 1/2	089,5	140,0	197,3	238,4	931,0	28978,2	036,9	073,4
9 1/2	035,7	090,7	156,3	194,4	875,7	928,0	28993,3	034,3
10 1/2	27976,8	037,6	105,0	154,2	816,9	872,5	945,5	28990,5
11 1/2	915,7	27972,8	052,9	105,4	752,8	812,7	894,1	943,2
12 1/2	844,0	912,5	27995,1	052,2	684,7	748,9	835,8	892,4
13 1/2	771,8	844,0	932,9	27994,1	613,2	681,1	782,0	834,2
14 1/2	693,7	770,4	865,8	931,2	534,8	610,2	718,6	783,0
15 1/2	612,4	692,1	794,3	863,5	462,1	532,4	647,9	720,3
16 1/2	526,2	609,8	719,1	791,6	379,2	461,4	574,5	647,9
17 1/2	435,6	522,7	640,7	719,1	289,1	379,2	500,7	573,2
18 1/2	341,3	431,8	551,2	638,7	197,3	287,9		502,7
19 1/2	243,6	340,3	462,1	549,7	105,0	194,4		
20 1/2	136,4	241,6	370,1	461,0		105,4		
21 1/2	029,8	134,1		368,3				
22 1/2	26920,7	027,5						
23 1/2		26917,2						

Tabelle 15.

J	λ 3332. $^2\Sigma'' : 2^1/_2 \rightarrow {}^1/_2$				λ 3249. $^2\Sigma'' : 3^1/_2 \rightarrow {}^1/_2$			
	P_1	P_2	R_1	R_2	P_1	P_2	R_1	R_2
$^1/_2$	29985,7	—	30001,9	30001,9	30746,4	—	30762,5	30762,5
$1^1/_2$	970,0	29985,7	29997,6	001,9	730,5	30746,4	757,4	762,5
$2^1/_2$	949,4	968,9	987,5	29998,0	709,1	728,4	746,4	757,4
$3^1/_2$	923,6	948,6	968,9	988,8	682,7	709,1	730,5	746,4
$4^1/_2$	892,6	922,9	949,4	970,0	651,4	682,7	709,1	733,6
$5^1/_2$	852,8	892,6	922,7	948,6	614,4	649,7	682,7	709,1
$6^1/_2$	811,9	852,8	888,0	923,6	571,8	615,1	651,4	682,7
$7^1/_2$	764,6	809,7	850,1	892,3	522,3	571,8	614,4	651,4
$8^1/_2$	709,7	764,2	811,9	856,2	472,3	522,3	571,8	614,4
$9^1/_2$	650,7	712,0	764,6	816,4	414,7	471,2	522,3	571,8
$10^1/_2$	591,3	655,6	716,4	766,5	352,0	413,2	472,3	522,3
$11^1/_2$	524,7	594,9	659,1	712,0	284,2	350,2	414,7	471,2
$12^1/_2$	455,5	524,7	591,3	655,6	211,9	282,4	350,2	413,2
$13^1/_2$	378,1	450,3	527,4	594,9	134,2	209,4	282,4	351,2
$14^1/_2$	290,3	373,8	460,3	524,7	049,4	131,6		284,2
$15^1/_2$	207,4	293,3	385,0	457,9	29962,6	049,4		
$16^1/_2$	120,5	203,6	305,8	382,1		29962,6		
$17^1/_2$	026,4	117,4	221,3	301,6				
$18^1/_2$	28927,8	022,4	132,9	216,5				
$19^1/_2$	825,3	28923,2	040,4	127,8				
$20^1/_2$	718,6	819,7	28949,9	034,3				
$21^1/_2$	608,0	712,3	846,3	28939,4				
$22^1/_2$	499,2	600,8	742,9	834,2				
$23^1/_2$	379,2	488,8	626,8	729,8				
$24^1/_2$	258,3	366,1		617,7				
$25^1/_2$	126,5	245,7						
$26^1/_2$		115,8						

Tabelle 16.

J	λ 3174. $^2\Sigma'' : 4^1/_2 \rightarrow {}^1/_2$				λ 3042. $^2\Sigma'' : 6^1/_2 \rightarrow {}^1/_2$			
	P_1	P_2	R_1	R_2	P_1	P_2	R_1	R_2
$^1/_2$	—	—	31494,0	31494,0	—	—	32853,1	32854,3
$1^1/_2$	31462,1	—	488,3	494,0	32821,6	32837,7	847,3	854,3
$2^1/_2$	440,5	31460,3	477,0	488,3	800,5	821,6	834,3	847,3
$3^1/_2$	413,9	440,5	460,1	477,0	772,8	800,5	816,4	835,2
$4^1/_2$	381,4	413,4	438,3	460,3	738,9	772,4	792,0	816,7
$5^1/_2$	343,7	380,9	410,4	438,2	699,8	738,9	762,5	792,8
$6^1/_2$	301,2	343,1	377,5	410,4	654,6	699,4	726,6	762,7
$7^1/_2$	252,3	300,0	339,1	377,4	—	654,2	685,9	727,4
$8^1/_2$	198,7	251,3	295,4	339,2	547,9	602,3	638,9	685,9
$9^1/_2$	139,4	197,4	246,1	295,4	485,9			638,9
$10^1/_2$	075,2	138,2	192,0	245,9				
$11^1/_2$	005,9	073,7	132,6	188,3				
$12^1/_2$	30931,2	004,2	066,9	131,0				
$13^1/_2$	851,6	30926,2	30997,8	066,9				
$14^1/_2$	766,2	849,1	924,0	004,2				
$15^1/_2$	677,6	765,2						
$16^1/_2$		682,7						

Tabelle 17.

λ 2985. $^2\Sigma'$: $7^1/_2 \rightarrow {}^1/_2$.

J	P_1	P_2	R_1	R_2
$^1/_2$	—	—	33484,1	33484,4
$1^1/_2$	33451,2	—	478,4	484,4
$2^1/_2$	431,5	33451,0	466,3	478,5
$3^1/_2$	404,4	431,4	446,9	466,0
$4^1/_2$	371,5	403,4	422,9	447,8
$5^1/_2$	330,9	369,9	392,4	422,9
$6^1/_2$	285,8	330,3	356,2	394,7
$7^1/_2$	234,6	284,8	314,9	362,1
$8^1/_2$	177,7	235,5		322,5
$9^1/_2$		181,4		276,1

Banden und unzureichender Auflösung ist es schwieriger, diese Störungen mit Sicherheit festzustellen.

Die Bande λ 3520 zeigt eine eigentümliche Anomalie, indem ihre Nullage ν_0 um etwa 30 cm^{-1} aus der Lage verschoben ist, wo sie nach dem Verlauf der Bandenfolge zu erwarten wäre.

§ 3. Die lange Folge der beobachteten Kernschwingungszustände von $^2\Sigma$ erlaubt eine fast exakte Berechnung der Dissoziationsenergie des Moleküls. So finden wir für den Normalzustand, daß die Kernschwingungsterme nach Berechnung aus den Zuständen $n = {}^1/_2 \rightarrow 4^1/_2$ gegen eine Grenze konvergieren, die 5425 ± 50 cm^{-1} über dem Grundzustand liegt. Sehr schwache Andeutungen von Banden, den Endtermen $n = 5^1/_2$, $6^1/_2$ entsprechend, sind erkennbar und benutzt, um den oben erwähnten Dissoziationswert zu erhalten. Der gefundene Grenzwert gibt die Dissoziationsenergie 0,67 Volt oder 15,5 cal.

Eine entsprechende Berechnung der Dissoziationsarbeit des erregten $^2\Sigma'$-Termes, aus den Termen $n' = {}^1/_2 \rightarrow 7^1/_2$ abgeleitet, liefert 7400 $\pm$ 300 cm^{-1}, was 0,91 Volt entspricht. Von dem oben festgestellten $^2\Sigma$-Term ausgehend, führt uns dieser Wert auf ein Niveau 35760 cm^{-1}, das dem Termwerte 35540 cm^{-1} für $^3P_0$ im Cd-Atom sehr nahe kommt. Doch liegt der Termwert des $^3P_1$ (36080) innerhalb der Fehlergrenze unseres extrapolierten Wertes, so daß sich nicht zwischen diesen beiden Termen entscheiden läßt. Betreffs des erregten $^2\Pi$-Dubletts erlaubt die Anzahl der beobachteten Kernschwingungsniveaus keine Feststellung der diesen Zuständen entsprechenden Konvergenzgrenze.

Eine solche Bestimmung des Dissoziationswertes der verschiedenen Elektronenzustände des Moleküls ist von Interesse, wenn wir versuchen, jene im Verhältnis zu Niveaus im Cd-Atom festzulegen. Die theore-

Tabelle 18.

n'	$^1/_2$		$1^1/_2$		$2^1/_2$		$3^1/_2$		$4^1/_2$		$6^1/_2$		$7^1/_2$	
J	$\Delta F_1'$	$\Delta F_2'$	$\Delta F_1'$	$\Delta F_2'$	$\Delta F_1'$	$\Delta F_2'$	$\Delta F_1'$	$\Delta F_2'$	$\Delta F_1'$	$\Delta F_2'$	$\Delta F_1'$	$\Delta F_2'$	$\Delta F_1'$	$\Delta F_2'$
$^1/_2$	—	—	—	—	16,2	—	16,1	—	—	—	—	—	—	—
$1^1/_2$	28,4	21,7	28,3	—	27,6	16,2	26,9	16,1	26,2	—	25,7	16,6	27,2	—
$2^1/_2$	40,7	31,3	38,6	28,3	38,1	29,1	37,3	29,0	36,5	28,0	33,8	25,7	34,8	27,5
$3^1/_2$	52,0	42,1	50,1	39,6	45,3	40,2	47,8	37,3	46,2	36,5	43,6	34,7	42,5	34,6
$4^1/_2$	63,7	53,4	61,0	50,3	56,8	47,1	57,7	50,9	56,9	46,9	53,1	44,3	51,4	44,4
$5^1/_2$	74,7	64,7	72,2	61,2	69,9	56,0	68,3	59,4	66,7	57,3	62,7	53,9	61,5	53,0
$6^1/_2$	86,0	75,2	83,6	72,5	76,1	70,8	79,6	67,6	76,3	67,3	72,0	63,6	70,4	64,4
$7^1/_2$	97,6	86,2	94,4	84,0	85,5	82,6	92,1	79,6	86,8	77,4	—	73,2	80,3	77,3
$8^1/_2$	107,8	98,4	105,9	95,2	102,2	92,0	99,5	92,1	96,7	87,9	91,0	83,6		87,0
$9^1/_2$	120,6	103,7	117,6	106,3	113,9	104,4	107,6	100,6	106,7	98,0				94,7
$10^1/_2$	128,2	116,6	128,6	118,0	125,1	110,9	120,3	109,1	116,8	107,7				
$11^1/_2$	137,2	132,6	141,3	130,5	134,4	117,1	130,5	121,0	126,7	114,6				
$12^1/_2$	151,1	139,7	151,1	143,5	135,8	130,9	138,3	130,8	135,7	126,8				
$13^1/_2$	161,1	150,1	168,8	153,1	149,3	144,6	148,2	141,8	146,2	140,7				
$14^1/_2$	172,1	160,8	183,8	172,8	170,0	150,9		153,6	157,8	155,1				
$15^1/_2$	181,9	171,4	185,8	187,9	177,6	164,6								
$16^1/_2$	192,9	181,8	195,3	186,5	185,3	178,5								
$17^1/_2$	205,1	196,4	211,6	194,0	194,9	184,2								
$18^1/_2$	209,9	206,9		214,8	205,1	194,1								
$19^1/_2$	218,5	209,4			215,1	204,6								
$20^1/_2$	233,7	219,4			231,3	214,6								
$21^1/_2$		234,2			238,3	227,1								
$22^1/_2$					243,7	233,4								
$23^1/_2$					247,6	241,0								
$24^1/_2$						251,6								

Tabelle 19.

Die Konstanten der $^2\Sigma'$-Terme.

Bande	n''	n'	ν_0	A'	B'	$2\delta^{n'}$	$J^{n'} \cdot 10^{40}$	$r^{n'} \cdot 10^8$
3524	½	½	28359,1	28359,1	2,91	1,7	9,519	2,413
3420	½	1½	29205,4	29205,4	2,79	0,4	9,928	2,464
3332	½	2½	29996,4	29996,4	2,72		10,184	2,495
3249	½	3½	30757,5	30757,5	2,67		10,375	2,519
3174	½	4½	31489,0	31489,0	2,59	0,5	10,695	2,558
3105	½	5½	—	—	—	—	—	—
3042	½	6½	32849,4	32849,4	2,45		11,306	2,629
2985	½	7½	33479,5	33479,5	2,35		11,787	2,685

Tabelle 20.

λ 4930. $^2\Sigma''$.

J	P_2	Q_1	Q_2	R_1	$R_1(J) - Q_2(J+1)$	$Q_1'(J) - P_2(J+1)$	λ 4500 $R_2(J) - Q_2(J)$
½	—	*	—	*	—	—	
1½	*	20262,3	*	20262,3	27,8	27,8	27,8
2½	20234,5	263,7	20234,5	263,7	39,3	39,3	39,3
3½	224,4	262,3	224,4	262,2	50,8	50,8	50,7
4½	211,5	256,9	211,5	258,6	61,8	62,2	62,0
5½	194,7	251,5	196,8	253,5	72,7	73,7	73,0
6½	177,8	243,6	180,7	246,7	84,2	84,2	84,2
7½	159,4	234,5	162,5	238,4	95,2	94,9	95,3
8½	139,6	224,4	143,2	228,8	106,2	106,2	106,4
9½	118,2	213,0	122,6	218,0	117,3	117,1	117,4
10½	095,9	201,2	100,7	206,3	127,8	128,4	128,4
11½	072,8	188,9	078,5	193,7	139,1	140,2	139,3
12½	048,7	174,2	054,6	180,7	150,0	150,0	150,2
13½	024,2		030,7	167,7	160,9		160,9
14½	19999,9		006,8	155,4	171,9		171,7
15½			19983,5				
16½			962,2				

tischen Untersuchungen von Hund** und Mulliken*** zeigen, daß wir die Terme des Metallhydrids aus einer Kombination eines H-Atoms im Normalzustand (^2S) mit den verschieden erregten Zuständen des Metallatoms ableiten können. Dabei schließen sich die verschiedenen beobachteten $^2\Sigma$-, $^2\Sigma'$-, $^2\Pi_{1/2}$- und $^2\Pi_{3/2}$-Terme des Moleküls vorzüglich an die betreffenden Atomterme $1\,^1S$, $2\,^3P$ im Metallatom an, wie schon Hulthén**** für sämtliche der Gruppe angehörige Vereinigungen gezeigt hat. CdH gibt

* Wahrscheinlich überlagert.

** F. Hund, l. c.

*** R. Mulliken, l. c.

**** E. Hulthén, Arkiv f. Mat., Astr. och Fysik **21**, Nr. 5, 1929.

uns ein Beispiel, welches dies sehr gut zeigt. In Fig. 3 sind die Potentialkurven konstruiert, die den Energieverlauf im Molekül als Funktion der Kernabstände (r) darstellen. Die Berechnungen sind nach den von Condon* angegebenen Methoden unter Berücksichtigung von halben Kernschwingungsquanten ausgeführt.

Da in den oben erwähnten Bandensystemen sämtliche Linienserien einen normalen Intensitätsverlauf mit keinem scharf abgeschnittenen Intensitätsfall für höhere Ordnungszahlen zeigen, wollen wir hieraus den Schluß ziehen, daß es im Molekül keine durch Rotation bedingte Disso-

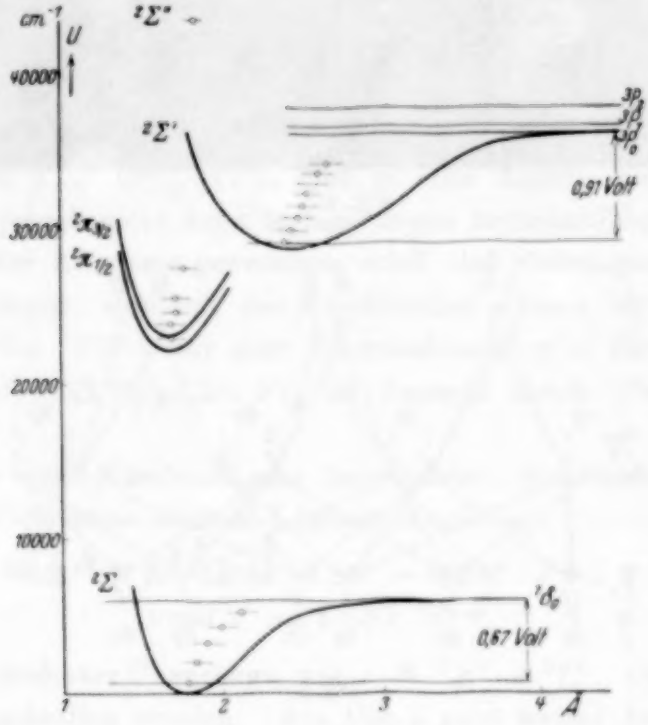


Fig. 3.

ziation gibt. Aus den maximalen Termwerten (Elektronen-, Kernschwingungs- und Rotationstermen) der letzten Linien der Serien ergibt sich für die verschiedenen Kernschwingungsniveaus ein typisches Verhältnis. Für wachsende Kernschwingungszustände schließen sich diese Gruppen von unten nach und nach an die Dissoziationsgrenze an, was im Gegensatz zu den Verhältnissen bei HgH steht, wo die Rotationsenergie schon im Normalzustande etwa 50% über der Dissoziationsgrenze liegt (vgl. Hulthén**), und wo man auch eine auf Grund der Rotation

* E. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926.
** E. Hulthén, ZS. f. Phys. **50**, 319, 1928.

verursachte Dissoziation vermuten darf*. Bei der Temperatur unserer Lichtquelle (etwa 1000°) findet also keine merkbare Dissoziation des Cd H-Moleküls statt.

§ 4. Wie schon erwähnt, gibt es bei λ 4930 eine sehr lichtstarke, nach Rot abschattierte Bande. Fig. 4 zeigt eine Vergrößerung dieser Bande nach einer Aufnahme in erster Ordnung mit dem Kopenhagener Gitter. Die Bande enthält vier Serienzweige, P_2, Q_1, Q_2 und R_1, die Kombinationen geben, welche mit der Differenz $F_2'(J+1) - F_1'(J)$ im

λ 4930 Fig. 4. λ 5085,82

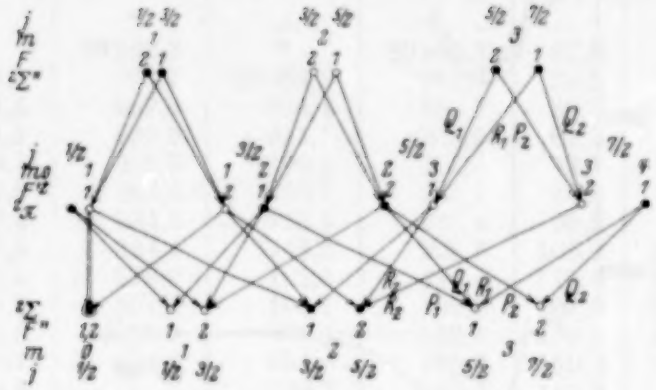


Fig. 5.

$^2\Pi_{1/2}$-Term ($n' = {}^1/_2$) übereinstimmen. Sowohl die Abschattierung als auch der anomale Serienverlauf der Bande deutet darauf, daß wir es hier mit Übergängen von einem instabilen hocherregten Elektronenzustand zum stabilen $^2\Pi_{1/2}$-Zustand zu tun haben. In Fig. 5 wird der Zusammenhang zwischen diesem neuen System und $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ illustriert. Wir deuten die Rotationsstruktur der verschiedenen Elektronenzustände mit ● und ○ an, die nach der Theorie von Kronig** und besonders von Wigner und Witmer*** positiven und negativen Termen entsprechen. Aus der

* O. Oldenberg, ebenda **56**, 563, 1929; J. Franck und H. Sponer, Gött. Nachr. 1928, S. 241.

** R. de L. Kronig, l. c.

*** E. Wigner und E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859, 1928.

Kombinationsregel $\bullet \rightleftarrows \circ$ folgt die für den neuen Zustand angegebene Rotationsstruktur ($\bullet\bullet\circ\circ$), die ihn unmittelbar als einen $^2\Sigma$-Zustand kennzeichnet ($^2\Sigma'''$).

Unter diesen Voraussetzungen können wir folgendes Emissionsschema aufstellen, das die gefundenen Kombinationen befriedigt:

$$P_2(J) = F_2(J-1) - F_2''(J),$$
$$Q_1(J) = F_2(J) - F_1''(J),$$
$$Q_2(J) = F_1(J) - F_2''(J),$$
$$R_1(J) = F_1(J+1) - F_1''(J).$$

Serien und Kombinationen sind in Tabelle 20 zu sehen, die auch einen Vergleich zwischen übereinstimmenden Kombinationen im $^2\Pi_{1/2}$-Zustand liefert. Aus der Tabelle geht hervor, daß die Kombinationen zwischen den Banden λ 4930 und λ 4500 in vorzüglicher Übereinstimmung sind. Nur bei $j = 10^1/_2$, $11^1/_2$ gibt es eine Abweichung der Kombinationen, die jedoch nicht auf Überlagerungen zurückzuführen ist, so daß man hier zu der Annahme gezwungen wird, daß Störungen im Anfangszustande vorliegen, wodurch das Kombinationsschema für diesen Punkt kompliziert wird. Die wenig gute Übereinstimmung in der Kombination $Q_1(J) - P_2(J+1)$ für $J = 5^1/_2$ ist dagegen durch Überlagerung zu erklären.

Die aus den Kombinationen berechneten Konstanten des obengenannten $^2\Sigma'''$-Systems nehmen folgende Werte an:

$$\nu_0 = 20256{,}2, \quad B = 5{,}03, \quad \delta = -0{,}23, \quad J = 5{,}507 \cdot 10^{-40}$$
$$\text{und } r' = 1{,}835 \cdot 10^{-8}.$$

Andere denkbare Übergänge, wie z. B. $^2\Sigma''' \to {}^2\Pi_{3/2}$ oder $^2\Sigma''' \to {}^2\Sigma$, sind nicht angetroffen worden. Aus Fig. 5 geht weiter hervor, daß die Verteilung der Rotationszustände des neuen $^2\Sigma'''$-Terms einer „Phasenverschiebung“ derjenigen des Grundzustandes $^2\Sigma$ sowie derjenigen des erregten $^2\Sigma'$ entspricht. Wir haben somit hier das Beispiel eines Σ''-Terms im Sinne Wigner und Witmers. Eine Reihe interessanter Folgerungen hieraus wollen wir einer neuen Untersuchung vorbehalten.

Vor der Bande λ 4930 tritt gegen die kurzwellige Seite eine Serie von ungewöhnlich starken Dubletts mit besonders unregelmäßigem Verlauf und sehr großen Dublettabständen auf. Es ist mir nicht gelungen, diese Dubletts mit Kombinationen der früher analysierten Banden in Zusammenhang zu bringen.

Beim Abschluß der Arbeit wurde ich darauf aufmerksam gemacht, daß die oben erwähnten Gründe der Zuordnung der Bande λ 4930 einer

$^2\Sigma'' \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$-Kombination nicht als endgültig zu betrachten seien. Es stellt sich sogar die Möglichkeit einer $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma''$-Kombination heraus, wobei $^2\Sigma''$ jetzt als ein sehr stabiler, im Kernschwingungsgebiet des Grundzustandes tiefliegender Term (fortwährend ein Σ''-Term) zu deuten wäre. Um zwischen beiden Alternativen entscheiden zu können, sind hierüber neue Untersuchungen im Gange.

Es ist dem Verfasser eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. E. Hulthén, für die Anregung zu der Arbeit und für wertvolle Ratschläge herzlichsten Dank zu sagen. Herrn Prof. J. Koch in Lund sage ich meinen besten Dank für die Bereitwilligkeit, mit der er die nötigen Apparate zur Verfügung gestellt hat.

Über die Balmerserie des Wasserstoffs im Sonnenspektrum.

Von **Albrecht Unsöld** in München.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1929.)

Mit Hilfe des Registrierphotometers kann die Balmerserie im Sonnenspektrum bis zur 14. Linie verfolgt werden. Bei den ersten Linien ist die Breite noch durch Strahlungsdämpfung mitbedingt, die höheren Serienglieder dagegen sind durch Druck- (Stark-) Effekt verbreitert. Mit Hilfe der quantentheoretisch berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten läßt sich die Anzahl zweiquantiger Wasserstoffatome in der umkehrenden Schicht der Sonne ermitteln. Anschließend werden einige Bemerkungen über die Form der Linien mitgeteilt. Berechnet man unter der Annahme thermischen Gleichgewichts die Gesamtzahl der Wasserstoffatome in der Sonnenatmosphäre, so findet man, daß an der Basis dieser Atmosphäre ein Druck von $\sim$ 1 Atm. bestehen müßte. Dies ist mit anderen Beobachtungen nicht vereinbar. Es bestehen also in der Sonne Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht, wie sie Adams und Russell in Sternen beobachtet haben. Diese werden näher diskutiert. Zum Schluß werden noch einige Beobachtungen der Wasserstofflinien im Spektrum der Chromosphäre, des Sonnenrandes und ruhender Protuberanzen mitgeteilt.

Einleitung.

In den Spektren der Sterne fast aller Spektraltypen, von den heißesten *B*-Sternen bis zu den kühlsten *M*-Sternen, spielt die Balmerserie des Wasserstoffs eine hervorragende Rolle. Ein Vergleich der Balmerserie mit anderen Spektrallinien zeigte schon früher, daß sich das Wasserstoffspektrum in Sternen in mancherlei Hinsicht anomal verhält*.

Von vornherein erscheint es befremdend, daß Linien, deren Ausgangsniveau im Atom eine Anregungsenergie von 10 Volt erfordert, den bei weitem hervorstechendsten Zug vieler Sternspektren bilden. Sodann ist die Persistenz der Wasserstofflinien entlang der Reihe der Spektraltypen völlig unerwartet. Ausgehend von der beobachteten Intensität der Linien in *A*-Sternen sollte man erwarten, daß sie in *M*-Sternen völlig verschwinden, während sie tatsächlich noch in beträchtlicher Stärke auftreten. Weiterhin zeigt schon der Anblick der Wasserstofflinien und noch mehr die photometrische Messung ihrer Konturen, daß diese von denen aller anderen Linien völlig verschieden sind. Beim Vergleich der Balmerlinien im Laboratorium und in Sternspektren erscheint in letzteren die geringe

* Vgl. C. H. Payne, Stellar atmospheres, S. 55, Harvard Observatory Monographs No. 1. Cambridge, Mass., 1925.

Änderung ihrer Intensität entlang der Serie sehr auffallend. Endlich scheint auch die Abhängigkeit der Intensität von der absoluten Größenklasse der Sterne zunächst den Erwartungen zuwiderzulaufen.

Eine Aufklärung dieser Schwierigkeiten wurde schon lange in der besonders großen Empfindlichkeit des Wasserstoffatoms gegen elektrische Felder benachbarter Ionen und Elektronen gesucht. Aber erst eine neuere Untersuchung von O. Struve und C. T. Elvey*, auf welche wir im folgenden öfters zurückgreifen werden, hat für Sterne früher Spektraltypen dies zwingend nachgewiesen. Während die Spektrallinien von Atomen, deren Leuchtelektron in den Atomrumpf eindringt, nur eine Aufspaltung und Verschiebung proportional dem Quadrat der Feldstärke zeigen, ist der Starkeffekt des Wasserstoffs linear, da das einzige Elektron des Atoms dem äußeren Feld sozusagen schutzlos ausgesetzt ist. Die Annahme, daß die Balmerlinien in Sternspektren wirkliche Druckverbreiterung zeigen, erklärt den Unterschied ihrer Konturen gegenüber den der übrigen Linien.

Es ist jedoch offenbar nicht möglich, die erwähnten Anomalitäten samt und sonders dem Druckeffekt zuzuschreiben. Es muß vielmehr ein Effekt vorhanden sein, der die Anzahl Atome im zweiquantigen Zustand zu groß macht oder wenigstens erscheinen läßt. Früher wurde mehrfach die mögliche Metastabilität des $2\,^2S_{1/2}$-Niveaus dafür verantwortlich gemacht**. Wie Versuche von L. S. Ornstein, F. Zernike und J. L. Snoek*** im Utrechter Institut gezeigt haben, kann dieser Effekt keine nennenswerte Rolle spielen. Die anomalen Anregungsverhältnisse des Wasserstoffs dürften vielmehr, wie W. S. Adams und H. N. Russell**** annehmen, ein Spezialfall des allgemeinen von ihnen entdeckten Phänomens sein, daß die von hochangeregten Atomzuständen ausgehenden Linien in kühlen Sternen im Vergleich zu heißen Sternen viel zu stark sind. Dieses Ergebnis kann so interpretiert werden, daß heiße Sterne annähernd die richtige Boltzmannverteilung haben, während in kühlen Sternen die Anzahl hoch-

---

* O. Struve, Astrophys. Journ. **69**, 173, 1929; C. T. Elvey, ebenda **69**, 237, 1929.

** K. T. Compton und H. N. Russell, Nature **114**, 86, 1924; A. Sommerfeld und A. Unsöld, ZS. f. Phys. **36**, 259; **38**, 237, 1926.

*** L. S. Ornstein, F. Zernike und J. S. Snoek, ZS. f. Phys. **47**, 627, 1927.

**** W. S. Adams und H. N. Russell, Astrophys. J. **68**, 1, 1928; Contr. Mt. Wilson Observatory No. 358; H. N. Russell, Astrophys. J. **70**, 11, 1928; Contr. Mt. Wilson Observatory No. 383. Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. H. N. Russell für die Möglichkeit, diese Arbeit vor dem Erscheinen kennenzulernen, meinen besten Dank aussprechen.

angeregter Atome höher ist, als man bei thermischem Gleichgewicht erwarten sollte.

Einen weiteren Anhaltspunkt zur Deutung des anomalen Verhaltens der Balmerserie gibt weiterhin eine theoretische Untersuchung von S. Rosseland*, welche den elektrischen Zustand des Sterninnern näher analysiert. Rosseland findet zunächst, daß die elektrischen Ladungen sich fast völlig kompensieren. Hat man jedoch eine Mischung von schweren Ionen und Wasserstoffionen, so werden letztere infolge ihres niedrigen Atomgewichts an die Oberfläche des Sternes verdrängt. Eddington hat gegen Rosselands Ergebnis den Einwand erhoben**, daß bei Annahme reiner Diffusion das Empordringen des Wasserstoffs zu lange Zeit brauchen würde; es fragt sich jedoch, ob nicht Konvektionsströme ein wesentlich rascheres Transportmittel bilden.

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, zunächst unsere Kenntnisse über die Balmerserie in der Sonne, die wohl auch in dieser Hinsicht als typischer Stern mittlerer Spektralklasse betrachtet werden darf, in qualitativer und besonders quantitativer Hinsicht zu erweitern. Es wird sich zeigen, daß die Konturen der Balmerlinien unter Anwendung geeigneter Hilfsmittel bis zum 14. Serienglied gemessen werden können. Durch Anwendung quantentheoretischer Gesichtspunkte können die verschiedenen auf die Linienkonturen einwirkenden Faktoren weitgehend getrennt werden. Es ergibt sich, daß von H_δ an die Konturen praktisch durch Stark- oder Druckeffekte allein bestimmt sind, während bei H_α, H_β und H_γ noch der normale „Anzahleffekt“ (Verbreiterung der Linie proportional der Quadratwurzel aus der Anzahl der Atome) hereinspielt.

Die vorhergehenden Überlegungen gestatten weiterhin, die Anzahl der im zweiquantigen Zustand befindlichen Wasserstoffatome in der umkehrenden Schicht der Sonne zu bestimmen.

Berechnet man unter Zugrundelegung der Boltzmannschen Formel, d. h. unter der Annahme thermischen Gleichgewichts, die Gesamtzahl der Wasserstoffatome, so erkennt man, daß diese einem sinnlos hohen Druck entsprechen würde. Man ist also zu der Annahme beträchtlicher Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht gezwungen und gelangt so zu einer definitiven Lokalisierung des Adams-Russell-Phänomens. Das Vorhandensein des erwähnten, von S. Rosseland vorhergesagten Phänomens

* S. Rosseland, Monthl. Not. **84**, 720, 1924.

** A. S. Eddington, The Internal Constitution of the Stars, S. 278 ff. Cambridge 1926.

wird sich, wenn auch nicht definitiv, so doch mit großer Wahrscheinlichkeit nachweisen lassen.

Zum Schluß soll noch über einige vorläufige Beobachtungen der Balmerlinien im Spektrum des Sonnenrandes, in der Chromosphäre und in Protuberanzen berichtet werden.

Nach dieser allgemeinen Übersicht beginnen wir nun mit der Beschreibung unserer Beobachtungen.

I. Photometrische Beobachtungen der Balmerlinien im Spektrum der Sonnenmitte.

Gewöhnlich wird H_δ als die letzte im Spektrum der Sonnenscheibe sicher nachweisbare Balmerlinie betrachtet. In Rowlands Wellenlängentafeln* sind einige der folgenden Linien noch als „fine haze probably (perhaps) due to hydrogen" vermerkt. Die Schwierigkeit der Wahrnehmung dieser Linien ist jedoch offenbar nicht so sehr in ihrer Schwäche zu suchen, als vielmehr in dem Umstand, daß sie von zahlreichen Fremdlinien („blends") durchsetzt sind. Da das Auge bekanntlich weniger wirkliche Helligkeiten als Helligkeitskontraste wahrnimmt, wird die langsame Helligkeitsänderung innerhalb der Wasserstofflinien durch die kräftigen Kontraste der zahlreichen Fremdlinien unterdrückt. Diese Schwierigkeiten verschwinden von selbst, wenn man von der visuellen Beurteilung der Linien zu photographischer Registrierung mit Hilfe des Mikrophotometers übergeht.

Die hier benutzten Spektren wurden in der III. Ordnung des 75 Fuß-Spektrographen (Plangitter in Autokollimation) im 150 Fuß-Turmteleskop des Mount Wilson-Observatoriums aufgenommen. Die große dabei erreichte Dispersion von 1 Å $\sim$ 4 mm ist erforderlich, um zwischen dem Gewirr störender Fremdlinien die ungestörten Teile der Wasserstofflinien rein zu erhalten. An Platten wurden fast durchweg Eastman 33 verwendet, welche in dem benutzten Spektralgebiet (3700 bis 3900 Å) ziemlich konstante Empfindlichkeit haben**. Entwickelt wurde mit Agfa Rodinal 1:20. Dadurch läßt sich erreichen, daß die ganze Linienkontur in den nahezu geraden Teil der Schwärzungskurve fällt.

Zur Ermittlung der Schwärzungskurve wurde wie in früheren Untersuchungen ein stufenförmiger rotierender Sektor über dem Spektrographenspalt angebracht, so daß gleichzeitig eine Reihe von Spektren erhalten

---

* Carnegie Institution of Washington, Publication No. 396, 1928.

** C. S. Yü, Lick Observatory, Bulletin **12**, 104, 1926.

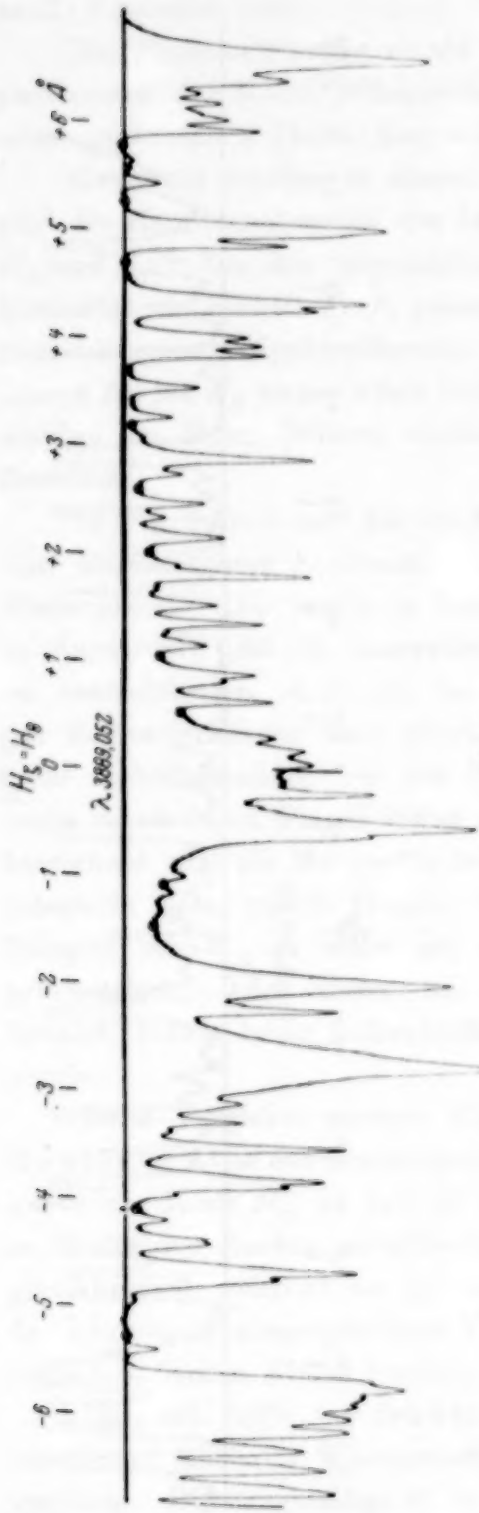

-6
-5
-4
-3
-2
-1
H_ξ H_θ
0
+1
+2
+3
+4
+5
+6 Å
λ 3889.052

Fig. 1.

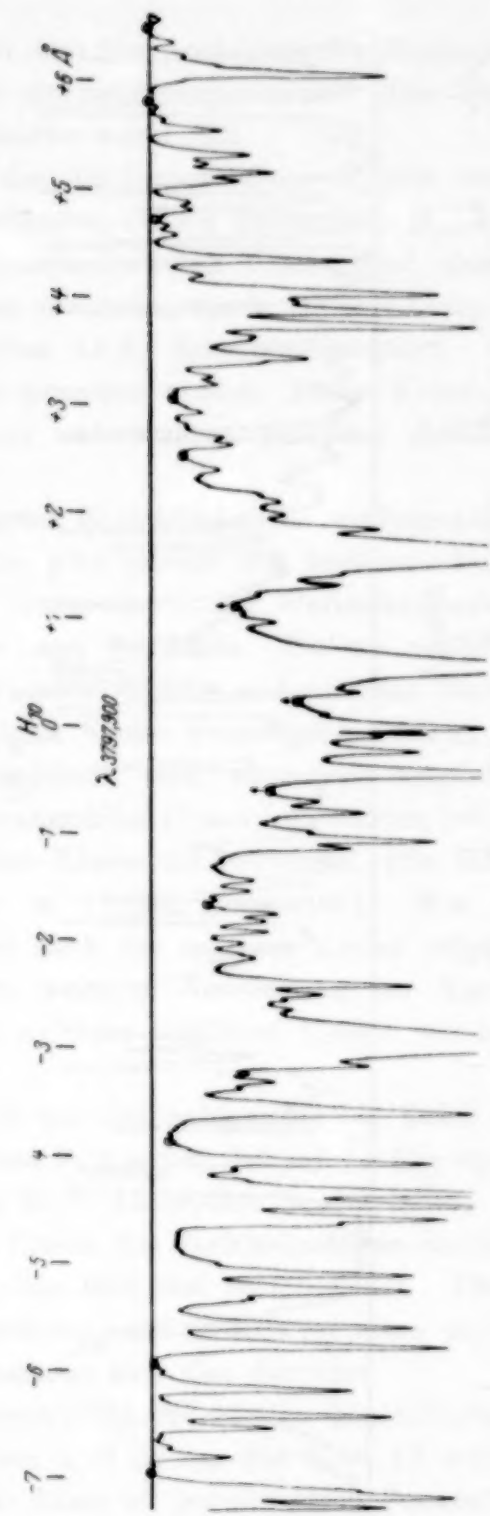

-7
-6
-5
-4
-3
-2
-1
H_{20}
0
+1
+2
+3
+4
+5
+6 Å
λ 3797.900

Fig. 2.

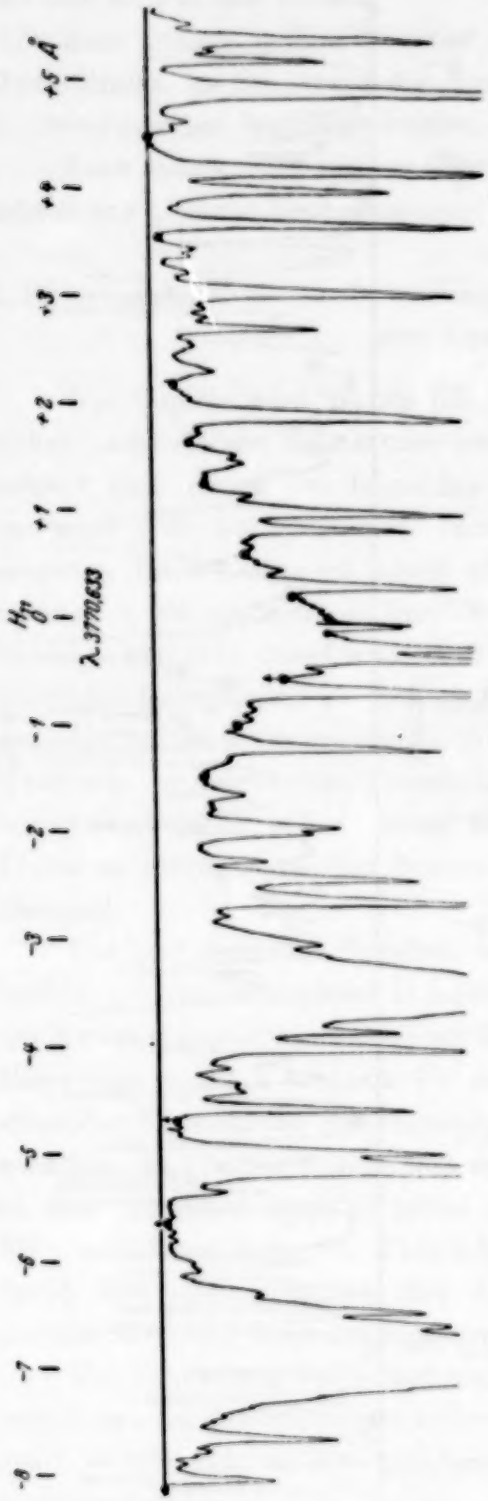

-9 -7 -6 -5 -4 -3 -2 -1 H_γ +1 +2 +3 +4 +5 Å
λ 3770,633

Fig. 3.

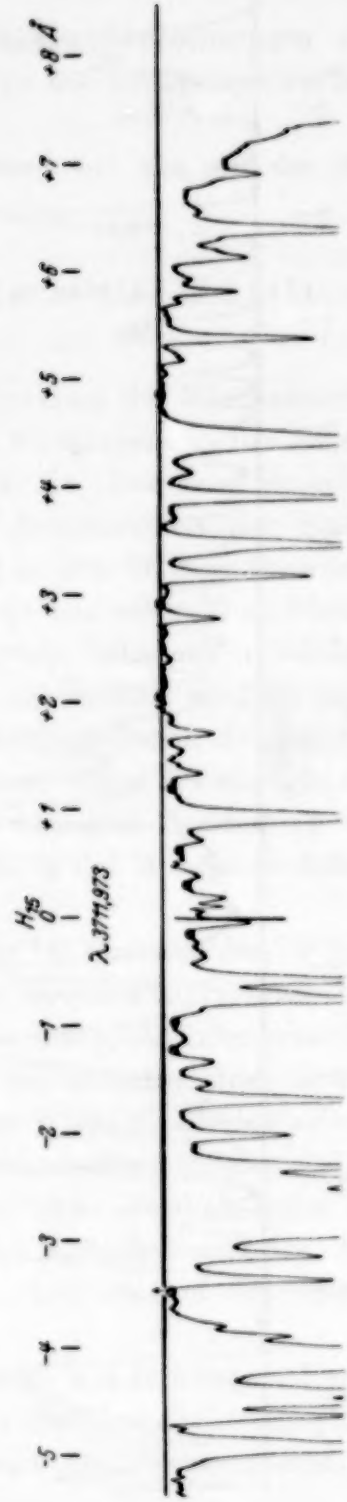

-5 -4 -3 -2 -1 H_{8} +1 +2 +3 +4 +5 +6 +7 +8 Å
λ 3771,973

Fig. 4.

wurde, deren Intensitätsverhältnis (entsprechend den Öffnungen des Sektors) zu 2 : 3 gewählt war.

Die Photometrierung wurde mit dem thermoelektrischen Registrierphotometer des Mount Wilson-Observatoriums vorgenommen. Das Übersetzungsverhältnis Platte : Registrierkurve war 1 : 6.2.

Gemessen wurden in dieser Weise die Linien $H_\zeta = H_8$ (der Index gibt die Hauptquantenzahl des betreffenden oberen Zustandes), H_{10}, H_{11}, H_{15} und H_{16}. Um den ungestörten kontinuierlichen Hintergrund, dessen Intensität als Einheit dient, genau zu ermitteln, wurde für jede Linie ein ziemlich großer Spektralbereich (etwa 15 Å) durchphotometriert. Die Linien H_α bis H_δ waren schon früher gemessen worden. Einige Messungen wurden an Mount Wilson wiederholt und ergaben praktisch dieselben Resultate.

In Fig. 1 bis 4 sind die wichtigsten Registrierkurven wiedergegeben. Die eingezeichnete horizontale Linie gibt jeweils den kontinuierlichen Hintergrund. Die vertikale Linie (unter der 0 der Wellenlängenskale in Ångström) gibt die theoretische Lage der Linie. Die als ungestört zu betrachtenden, d. h. für die Wasserstofflinien maßgebenden Stellen der Registrierkurven sind durch kleine Kreise bezeichnet. Stellen, die zwar verhältnismäßig frei von Fremdlinien sind, aber doch möglicherweise durch deren Flügel etwas „herabgedrückt" werden, wurden mit δ bezeichnet und als Meßpunkte zweiter Klasse mit verwertet. (Sie bilden jedenfalls eine untere Grenze der wirklichen Intensität.) Wie am Beispiel von H_{11} zu sehen ist, sind auch die späteren Linien offenbar symmetrisch. Dies wurde bei der weiteren Auswertung der Kurven benutzt, indem beide Linienhälften zu einer mittleren Kontur vereinigt wurden

Beim Vergleich unserer Fig. 3 mit der entsprechenden Tafel von Rowlands Atlas des Sonnenspektrums fällt es auf, daß auf der Registrierkurve die Linie H_{11} so tief ist ($\sim 50\,\%$ Absorption in der Mitte) und an Breite den starken metallischen Linien des Spektralgebietes durchaus gleichkommt, während sie im visuellen Bild fast verschwindet. Die in der Einleitung ausgesprochene Vermutung, daß es sich um einen physiologisch-optischen Effekt handelt, bestätigt sich also durchaus.

Die mit Hilfe der Schwärzungskurven reduzierten Linienkonturen sämtlicher meßbarer Wasserstofflinien sind in den Fig. 5 bis 13 wiedergegeben. Die langwellige Seite der Linie ist jeweils durch Punkte, die kurzwellige durch Kreise dargestellt. Bei H_α bis H_δ sind die Potsdamer Messungen entsprechend durch $\times$ und $\bullet$ bezeichnet. (Wo nur Mittelwerte

vorliegen, sind sie durch • bezeichnet.) Als Abszissen sind Wellenlängendifferenzen in Ångström, als Ordinaten die Logarithmen der Inten-

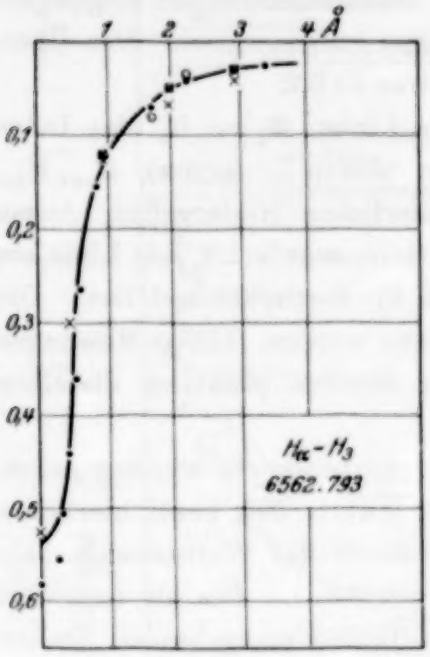


Fig. 5.

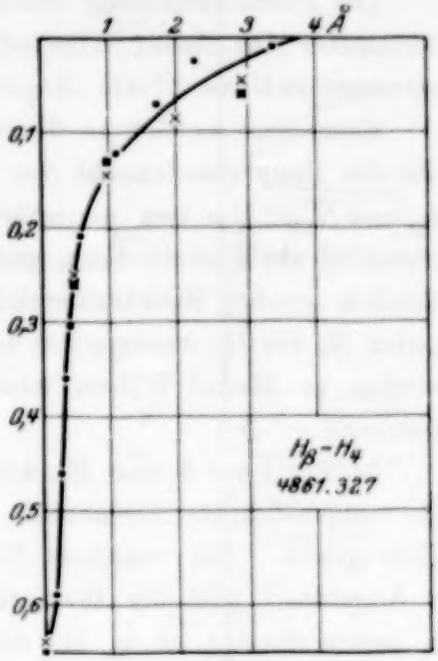


Fig. 6.

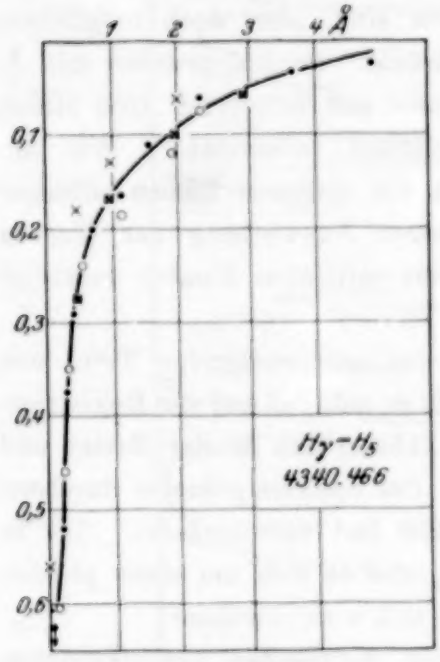


Fig. 7.

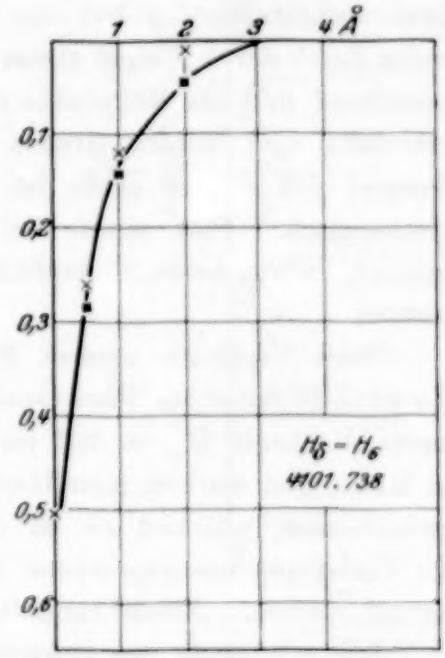


Fig. 8.

sitäten aufgetragen. Das ungestörte kontinuierliche Spektrum ist als Intensitäteinheit benutzt. Die hier nicht erwähnten Linien H_7, H_9, H_{13} bis H_{14} sind durch starke Fremdlinien geradezu zugedeckt, so daß sie

nicht gemessen werden können. Bezüglich der Fortsetzung der Serie gestatten unsere Beobachtungen nur so viel zu sagen, daß H_{17} sicher nicht

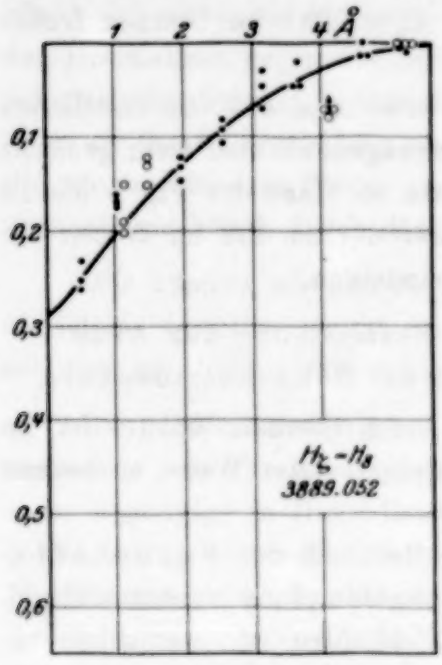


Fig. 9.

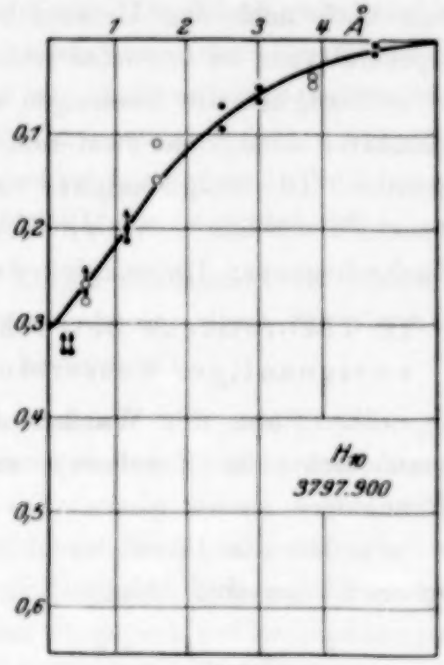


Fig. 10.

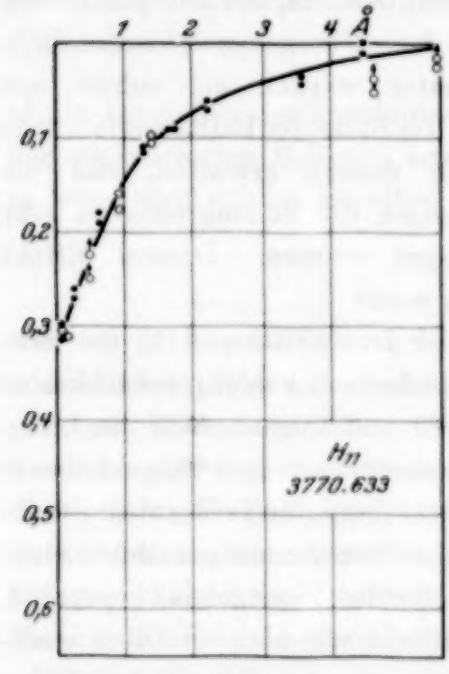


Fig. 11.

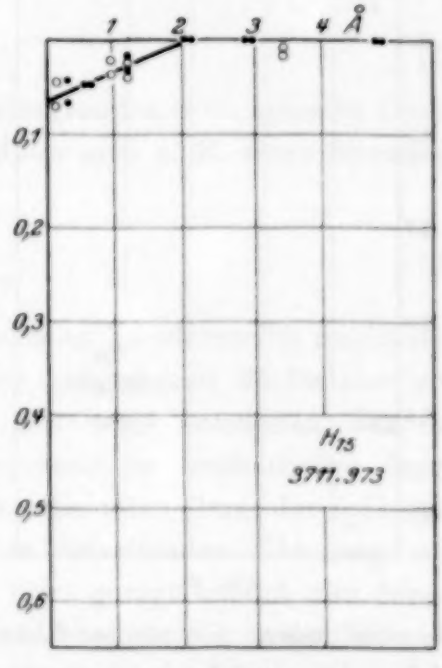


Fig. 12.

mehr als 8 %, H_{18} nicht mehr als 5 % Absorption in der Linienmitte aufweist. Eine genaue Messung der Konturen ist bei so geringen Intensitätsunterschieden in Anbetracht der vielen störenden Linien nicht mehr

möglich. Das an den Kopf der Balmerserie anschließende kontinuierliche Spektrum kann in der Sonne höchstens einige Prozent Absorption geben, wie auch nach den Untersuchungen von C. S. Yü* an Sternen früher Spektraltypen zu erwarten ist.

Bezüglich der Messungen ist noch zu erwähnen, daß von sämtlichen Konturen wenigstens zwei unabhängige Messungen, oft aber mehr gemacht wurden. Die Meßgenauigkeit kann am besten an Hand der Fig. 5 bis 13 beurteilt werden. Die wirklichen Meßfehler dürften die im Wesen der Sache liegenden Ungenauigkeiten kaum übersteigen.

II. Theoretische Betrachtungen. Bestimmung der Anzahl zweiquantiger Wasserstoffatome in der Sonnenatmosphäre.

Die Form der Wasserstofflinien in einer Sternatmosphäre ist im wesentlichen das Ergebnis zweier in entgegengesetzter Weise wirksamer Phänomene:

1. Die Konturen der überwiegenden Mehrheit der Fraunhoferschen Linien sind bekanntlich auf Strahlungsdämpfung zurückzuführen. Dieser Effekt (den wir aus schon erwähnten Gründen als „Anzahleffekt" bezeichnen) bewirkt, daß cet. par. Linien mit großer Übergangswahrscheinlichkeit breiter werden als solche mit kleiner. Im Falle der Balmerserie würde man also danach erwarten, daß die Linien gegen die Seriengrenze zu sehr rasch enger werden. Diesem Effekt entgegen wirkt

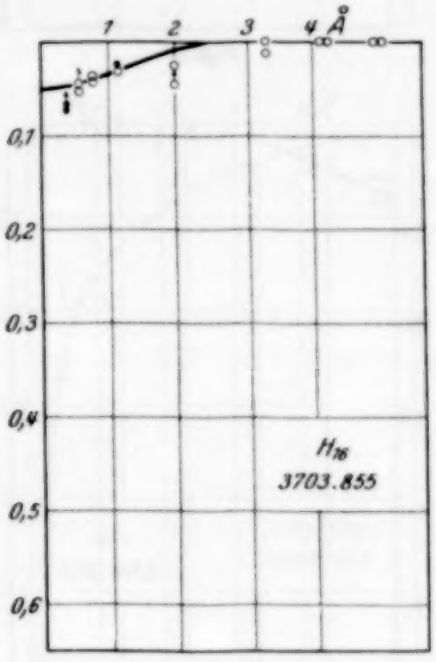


Fig. 13.

2. der Druckeffekt, d. h. der Einfluß elektrischer Felder benachbarter Elektronen und Ionen. Wie die Laboratoriumsversuche zeigen**, geht dieser Effekt fluktuierender Felder dem Starkeffekt eines konstanten parallelen elektrischen Feldes weitgehend parallel. Sowohl unsere Kenntnisse über den Starkeffekt wie auch die über wirklichen Druckeffekt in Wasserstoff lassen erwarten, daß die Balmerlinien gegen die Seriengrenze zu immer breiter werden.

* C. S. Yü, Lick Observatory, Bulletin, l. c.

** Vgl. z. B. den Bericht von J. Stark, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 21. Leipzig 1927.

Die überraschende Gleichförmigkeit der in der Sonne gemessenen Linienkonturen läßt vermuten, daß der „Anzahleffekt" und der Druckeffekt sich zu einem gewissen Grade überlagern. Da jedoch, wie gesagt, der Druckeffekt gegen die Seriengrenze zu stetig anwächst, der Effekt 1 jedoch stetig abnimmt, so können wir sicher sein, daß von einer bestimmten Linie an (deren Festlegung nach den Beobachtungen zu erfolgen hat und die für verschiedene Sterne vermutlich verschieden sein wird) die Linienkonturen praktisch durch den Druckeffekt allein bestimmt sind.

Wie können wir nun aus derartigen Linien die Anzahl der Wasserstoffatome (genauer gesagt der zweiquantigen, da nur diese für die Absorption der Balmerserie wesentlich sind) bestimmen?

Die größte Schwierigkeit liegt darin, daß wir über den Strahlungsaustausch (von Strahlungsgleichgewicht zu sprechen ist hier wohl kaum mehr angängig) in Nicht-Resonanzlinien sehr wenig wissen. Man wird jedoch mit gewisser Annäherung (eventuell unter Einführung numerischer Koeffizienten) immer noch das Schwarzschildsche Schema Streuung-Absorption anwenden können. Dann können wir jedoch auf Beobachtungen nicht zu tiefer Linien in der Mitte der Sonnenscheibe fast ebensogut die gewöhnliche Absorptionsformel

$$I = I_0 e^{-\tau} \tag{1}$$

(I_0 = Intensität des kontinuierlichen Hintergrundes, τ = optische Dicke der umkehrenden Schicht) anwenden. Hätte man z. B. reine Streuung, so wäre statt (1) zu schreiben

$$I = \frac{I_0}{1+\tau}, \tag{2}$$

was mit (1) bis auf Glieder in τ^2 übereinstimmt. Andererseits macht sich wahre Absorption nur in der Linienmitte geltend und dürfte also von geringer Bedeutung sein. Wir können also wohl annehmen, daß die Konturen der höheren Glieder der Balmerserie im wesentlichen durch die spektrale Verteilung des Absorptionskoeffizienten (bzw. der optischen Dicke der umkehrenden Schicht) für den betreffenden Übergang entsprechend Gleichung (1) bestimmt sind. Kurz gesagt kommt dies darauf hinaus, daß wir die Reemission der innerhalb einer Wasserstofflinie absorbierten Strahlung gegenüber dem durchgelassenen Photosphärenlicht vernachlässigen.

Unter dieser Annahme ist es nun sehr einfach, die Anzahl zweiquantiger Wasserstoffatome in der umkehrenden Schicht zu bestimmen.

Wie nämlich R. C. Tolman* im Anschluß an Experimente von C. Füchtbauer, G. Joos, R. Ladenburg u. a. gezeigt hat, ist die „Gesamtabsorption" einer Linie, d. h. das Integral über den Absorptionskoeffizienten, durch die Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit B für Absorption bestimmt. Man hat

$$\int \alpha \, d\nu = \frac{h\nu}{c} B, \tag{3}$$

wo α den Absorptionskoeffizienten pro Atom, ν die Strahlungsfrequenz bedeutet. Setzt man $\alpha = \frac{\tau}{N}$ (τ = optische Dicke der Atmosphäre, N = Anzahl der Atome im Ausgangsniveau), integriert über λ statt über ν und geht von B zu der dimensionslosen Oszillatorenstärke f über, so wird

$$\int \tau \, d\lambda = \frac{\pi e^2 \lambda^2}{m c^2} \cdot f N. \tag{4}$$

Die f sind jedoch nach der Quantenmechanik von E. Schrödinger** und Y. Sugiura*** berechnet worden. Das Verhältnis der f ist überdies für die ersten Serienglieder von A. Carst und R. Ladenburg**** und J. L. Snoek† im Laboratorium in guter Übereinstimmung mit den Voraussagen der Theorie gemessen worden.

Da in Gleichung (4) das links stehende Integral aus den Beobachtungen bestimmt werden kann (es ist direkt die doppelte von unseren Kurven 5 bis 13 eingeschlossene Fläche), so ist es möglich, N aus jeder einzelnen Linie zu bestimmen. Von einer bestimmten Linie an müssen sämtliche

Tabelle 1.

n	int. Å.-Einh.	f	$N \cdot 10^{-15}$
3	6562,793	0,64	0,0098
4	4861,327	0,12	0,088
5	4340,466	0,045	0,36
6	4101,738	0,022	0,53
8	3889,052	0,0080	2,4
10	3797,900	0,0038	5,4
11	3770,633	0,0028	5,7
15	3711,973	0,00107	2,4
16	3703,855	0,00088	2,9

* Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen in R. C. Tolman, Statistical Mechanics with Applications to Physics and Chemistry, Cap. 16; New York 1927. G. Joos, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 21, S. 145, 1927.

** E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926.

*** Y. Sugiura, Journ. de phys. (6) **8**, 113, 1927.

**** A. Carst und R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 192, 1928.

† J. L. Snoek jr., Diss. Utrecht, 1928.

kurzwelligere Linien dasselbe N ergeben, während bei den ersten Seriengliedern der unter 1. besprochenen Effekt Abweichungen verursachen kann. Die folgende Tabelle gibt für die gemessenen Linien die Hauptquantenzahl n des oberen Niveaus, die Wellenlänge nach Fowler, die Oszillatorenstärke f nach Sugiura (l. c.) und den aus der gemessenen Kontur bestimmten Wert von N.

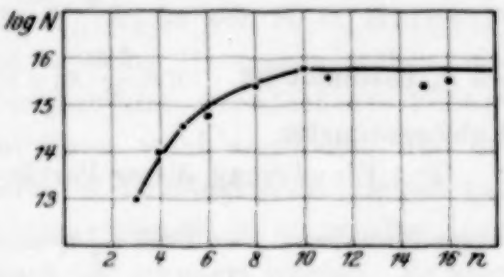


Fig. 14

Fig. 14 gibt eine graphische Darstellung dieser Zahlenwerte. Die Übereinstimmung der N-Werte von den Linien H_8 bis H_{16} ist recht befriedigend. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit der einzelnen Konturen wird man als wahrscheinlichsten Mittelwert

$$N = 5 \cdot 10^{15} \text{ zweiquantige Wasserstoffatome}$$

annehmen dürfen. Die vorliegenden Messungen können umgekehrt auch als Bestätigung der quantentheoretischen Intensitätsberechnung aufgefaßt werden.

Bei den Linien H_α bis H_δ spielen offensichtlich Strahlungsdämpfung und die Reemission innerhalb der Linie eine beträchtliche Rolle. Auf diesen Punkt werden wir später noch zurückkommen.

Eine Schwierigkeit der vorliegenden Theorie scheint zunächst die tatsächliche Breite der Linien zu bieten. Die Weite der Linien wächst nämlich im wirklichen Starkeffekt viel rascher mit n [wie man aus der Schwarzschild-Epsteinschen Formel leicht sieht, für große n etwa wie $n\,(n-1)$] als im Sonnenspektrum. Dieser Unterschied läßt sich jedoch verstehen, wenn man im Druckeffekt die Wahrscheinlichkeit verschiedener Feldstärken in Betracht zieht und überdies berücksichtigt, daß der Absorptionskoeffizient jeder Linie entsprechend Gleichung (4) zu normieren ist*.

Die Wahrscheinlichkeit, daß die einem Wasserstoffatom nächst benachbarte geladene Partikel (die ferneren kompensieren sich weitgehend)

---

* Die folgenden Überlegungen schließen direkt an eine Arbeit von H. N. Russell und J. Q. Stewart, Astrophys. Journ. **59**, 197, 1924, an. Sie können aus Gründen, die besonders A. S. Eddington, l. c. S. 353, hervorgehoben hat, natürlich nur eine ganz rohe Approximation geben. Wir verzichten deshalb auch auf eine Bestimmung des Elektronendruckes aus der Weite der Wasserstofflinien. Wie Russell und Stewart l. c. zeigen, gibt die rohe Theorie auch in dieser Hinsicht überraschend gute Resultate. Eine weitere Verfolgung des später zu besprechenden halb experimentellen Weges erscheint aussichtsreich.

von diesem einen Abstand zwischen x und $x + dx$ hat, ist nach H. N. Russell und J. Q. Stewart (l. c. S. 203)*

$$e^{-\left(\frac{x}{x_0}\right)^3} d\left(\frac{x}{x_0}\right)^3, \tag{5}$$

wo x_0 bestimmt ist durch $\frac{4\pi}{3} x_0^3 q = 1$, mit $q =$ Zahl der Ladungen pro Kubikzentimeter.

Die Einwirkung dieser Partikel auf das H-Atom schematisieren wir folgendermaßen: Das Feld $\frac{e}{x_0^2}$ spalte die ursprünglich einfache Linie in zwei Komponenten im Abstand $\Delta\lambda_0$ auf. (Dieser Abstand ist für verschiedene Linien verschieden, etwa entsprechend dem Starkeffekt.) Die Wahrscheinlichkeit einer Aufspaltung zwischen $\Delta\lambda$ und $\Delta\lambda + d\Delta\lambda$ ist nun nach (5)

$$e^{-\left(\frac{\Delta\lambda_0}{\Delta\lambda}\right)^{3/2}} d\left(\frac{\Delta\lambda_0}{\Delta\lambda}\right)^{3/2}. \tag{6}$$

Der Absorptionskoeffizient α (pro Atom) in einem Abstand $\Delta\lambda$ von der Linienmitte ist diesem Ausdruck, geteilt durch $d\Delta\lambda$, proportional, jedoch noch entsprechend Gleichung (4) zu normieren durch die Bedingung

$$\int \alpha\, d\lambda = \text{const} \int e^{-\left(\frac{\Delta\lambda_0}{\Delta\lambda}\right)^{3/2}} \cdot \frac{3}{2} \frac{\Delta\lambda_0^{3/2}}{\Delta\lambda^{5/2}}\, d\Delta\lambda = \frac{\pi e^2 \lambda^2}{m c^2} \cdot f. \tag{7}$$

Es wird also

$$\alpha = \frac{3\pi e^2 \lambda^2}{4 m c^2} \cdot \frac{f \Delta\lambda_0^{3/2}}{\Delta\lambda^{5/2}} \cdot e^{-\left(\frac{\Delta\lambda_0}{\Delta\lambda}\right)^{3/2}}. \tag{8}$$

Am übersichtlichsten werden die Verhältnisse, wenn wir uns zunächst auf die äußersten Flügel der Linien beschränken ($\Delta\lambda \gg \Delta\lambda_0$). Der Absorptionskoeffizient für ein bestimmtes $\Delta\lambda$ geht dann mit $\lambda^2 f \Delta\lambda_0^{3/2}$. Für große Quantenzahlen n geht aber $f \sim \frac{1}{n^3}$ und $\Delta\lambda_0 \approx n(n-1) \sim n^2$. Wie man aus (8) ersieht, ist der Verlauf des Absorptionskoeffizienten in den Flügeln aller höheren Serienglieder nahezu derselbe. Man erkennt aus (8) leicht, daß sich große Empfindlichkeit einer Linie hauptsächlich in einem Flacherwerden ihrer Kontur äußert. Das von (8) geforderte Verschwinden von α in der Linienmitte ist natürlich lediglich eine Folge unseres allzu schematischen Modells und dürfte bei einer vollständigeren Behandlung mehr oder weniger verschwinden.

* Die ausführliche Ableitung der entsprechenden eindimensionalen Formel s. H. N. Russell und I. S. Bowen, Astrophys. J. **69**, 196, 1929, S. 202. Bei Berücksichtigung der Wechselwirkung dürften beträchtliche Änderungen resultieren.

Da die vorstehenden Überlegungen sehr unvollkommen sind und nur einen rohen Einblick in die wirklichen Verhältnisse geben, wollen wir die Ergebnisse noch nach einer etwas anderen Methode herleiten: Die Druckverbreiterung der Wasserstofflinien H_β, H_γ, H_δ ist von E. O. Hulburt* im Laboratorium untersucht worden. Seine Messungen geben den Emissionskoeffizienten (bis auf einen für jede Linie verschiedenen Faktor) als Funktion der Wellenlänge. Man kann wohl annehmen, daß der Absorptionskoeffizient praktisch dieselbe Wellenlängenabhängigkeit hat. Um die Konturen der entsprechenden Absorptionslinien zu erhalten, muß dieser Absorptionskoeffizient wieder nach (4) normiert werden. Es zeigt sich, daß die Flügel der drei Linien nahezu zusammenfallen, während ihre Mitten in der Reihenfolge H_β, H_γ, H_δ immer flacher werden. Dies ist gerade, was man bei den höheren Seriengliedern in der Sonne beobachtet. Eine Fortführung derartiger Versuche wäre natürlich von größtem astrophysikalischem Interesse.

Die am Anfang dieses Abschnitts ausgeführte Bestimmung der Anzahl zweiquantiger Wasserstoffatome ist wegen der Vernachlässigung der Reemission absorbierter Strahlung strenggenommen ein unterer Grenzwert, der jedoch dem exakten Wert sehr nahe kommen muß.

Die unabhängige Abschätzung einer oberen Grenze für N ist möglich, wenn wir annehmen, daß H_α durch elektrische Felder überhaupt nicht gestört ist, und die gewöhnliche Theorie der Linienkonturen anwenden. Wir müssen dabei — in Ermangelung eines Besseren — annehmen, daß H_α sich in puncto Strahlungsgleichgewicht wie eine Resonanzlinie verhält, doch dürfte dies aus schon erwähnten Gründen (vgl. Abschnitt II, Anfang) für die Flügel der Linie nicht allzu bedenklich sein.

Eine ähnliche Berechnung hat Verfasser früher gemacht, diese ist jedoch, worauf mich Herr Dr. Menzel-Lick Observatory freundlichst aufmerksam machte, nicht ganz korrekt**. An Stelle des f in der Formel für den Streuungskoeffizienten hat man zu setzen:

$$\frac{g_k}{3\,g_k}(A_k^{k'}\,\tau)^2 = f\,.\,A_k^{k'}\,\tau, \tag{9}$$

wo k das obere, k' das untere Niveau, die g ihre statistischen Gewichte und $A_k^{k'}$ die spontane Emissionswahrscheinlichkeit des betreffenden Übergangs bezeichnen. τ ist die entsprechende klassische Abklingungszeit.

* E. O. Hulburt, Phys. Rev. **22**, 24, 1923.

** Außerdem enthielt sie einen Rechenfehler, es müßte (ZS. f. Phys. **46**, 765, 1928) auf S. 780 heißen $N_2 H = 0{,}11\,.\,10^{18}$, entsprechend in (14) 0,8 Atm. = 60 cm Hg.

Für die Wasserstofflinien ist (9) außerdem noch über die einzelnen Komponenten (im Falle von H_α z. B. drei) zu summieren. Man ersieht die Richtigkeit von (9) ohne weiteres aus der quantentheoretischen Dispersionstheorie*. Für Resonanzlinien geht sie wegen $A_k^{k'} = \frac{1}{\tau}$ in die frühere Formel über**. Setzen wir den Zahlenwert von (9) gleich f', so ergibt sich für H_α unter Benutzung von Sugiuras (l. c.) Zahlenwerten für die $A_k^{k'}$ (die 10^{-16}-Faktoren sind schon weggekürzt)

$$f' = [\tfrac{1}{9} \cdot 0{,}0615^2 + \tfrac{3}{5} \cdot 0{,}219^2 + \tfrac{5}{9} 0{,}629^2] \cdot 1{,}94^2 = 2{,}66.$$

Unter Zugrundelegung der l. c. S. 778 eingezeichneten theoretischen Kontur ergibt sich nun als obere Grenze für die Zahl zweiquantiger Wasserstoffatome

$$\overline{N} = 26 \cdot 10^{15}.$$

Ein Vergleich von N und $\overline{N}$ zeigt, daß auch H_α noch etwas, wenn auch nicht sehr stark, durch Druckeffekt verbreitert ist.

Dieser Schluß wird durch die Gestalt der Linien gestützt: H_α ist der normalen Strahlungsdämpfungskontur noch ziemlich ähnlich, H_β, H_γ und H_δ, bei denen sich der Übergang zum reinen Druckeffekt vollzieht, haben die typische Y-Kontur, die höheren Serienglieder endlich werden zwar nicht viel breiter, aber flacher und flacher, entsprechend unseren theoretischen Erwartungen. Analoge Untersuchungen in Sternen von verschiedener Temperatur und verschiedenem Druck lassen sehr mannigfaltige Verhältnisse erwarten, deren Klärung man mit großem Interesse entgegensehen darf.

III. Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht. Das Adams-Russell-Phänomen.

Wie wir gesehen haben, ergeben die Beobachtungen mit ziemlicher Bestimmtheit, daß sich über 1 cm² der Sonnenoberfläche etwa $N_2 = 5 \cdot 10^{15}$

---

* Vgl. z. B. R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwissensch. **11**, 584, 1923, besonders Gleichung (11).

** Die besprochenen Änderungen wären auch zu berücksichtigen in einer kürzlich in Astrophys. J. **69**, 322, 1929 erschienenen Arbeit des Verfassers. Für die infraroten Ca^+-Linien und die entsprechenden Ba^+-Linien wäre f durch $f \cdot A\tau$ zu ersetzen. Dies ist jedoch für die Zahlenwerte belanglos, da auch für diese Linien A praktisch $= 1/\tau$ ist. $\left(f = \frac{g_k}{3 g_{k'}} A\tau = \frac{1}{5} A\tau \text{ war zu } 0{,}2 \text{ bis } 0{,}25 \text{ bestimmt.}\right)$ Die dort abgeleitete Grenze für die Lebensdauer des metastabilen Zustandes wird dagegen wesentlich herabgesetzt und besagt dann nichts Neues.

Wasserstoffatome im zweiquantigen Zustand befinden. Nehmen wir nun an, daß die Sonnenatmosphäre sich im thermischen Gleichgewicht bei einer Temperatur von rund 5000° K befindet, so ist die Anzahl N_1 der Wasserstoffatome im Grundzustand (praktisch gleich der Gesamtzahl) gegeben durch die Boltzmannsche Formel

$$N_2 = N_1 \cdot \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \tag{10}$$

($g_1 = 1$ und $g_2 = 4$ sind die relativen statistischen Gewichte der beiden Zustände). Man erhält so

$$N_1 = 5 \cdot 10^{15} \cdot \tfrac{1}{4} e^{23{,}6} = 2{,}2 \cdot 10^{25}. \tag{11}$$

Da eine derartige Masse vom Lichtdruck unmöglich getragen werden kann*, so ist der Druck p an der Basis dieser Säule einfach durch ihre Masse bestimmt:

$$p = N_1 \cdot M \cdot g \tag{12}$$

($M = 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g = Masse des H-Atoms; $g = 2{,}74 \cdot 10^4$ = Gravitation an der Sonnenoberfläche). Man erhält**

$$p \approx 10^6 \text{ dyn cm}^{-2} \approx 1 \text{ Atm}. \tag{13}$$

Dieser hohe Wert für den Wasserstoffdruck widerspricht sämtlichen sonstigen Erfahrungen über Drucke in Sternatmosphären***. Selbst wenn man — wofür jedoch kein positiver Grund vorliegt — alle aus Ionisations- und thermochemischen Betrachtungen (die natürlich thermisches Gleichgewicht annehmen) abgeleiteten Drucke ignoriert, schließt die Breite der Wasserstofflinien selbst Drucke über 10^{-3} Atm. aus. Ebenso setzen Untersuchungen über Auslöschung der Resonanzstreuung in der Sonnenatmosphäre eine obere Grenze derselben Größenordnung****. Es bleibt also nur die eine Erklärung übrig, daß der Prozentsatz angeregter Wasserstoffatome in der Sonne beträchtlich höher ist, als man bei thermischem Gleichgewicht erwarten sollte. Eine direkte Bestimmung der Gesamtzahl der Wasserstoffatome in der Sonnenatmosphäre ist infolge der Unzugänglichkeit der Lymanlinien leider nicht möglich. Dagegen

---

* A. S. Eddington, Monthl. Not. **80**, 723, 1920.

** Der Zahlenwert ist mit beträchtlicher Unsicherheit behaftet, da er gegen Änderung von T in (10) ziemlich empfindlich ist und andererseits T nicht sehr genau definiert ist. Die Größenordnung von p ist jedoch gesichert. Für die wesentlich zu hohe Temperatur von 5500° K erhielte man z. B. $p = 0{,}11$ Atm.

*** Vgl. hierzu H. N. Russell und J. Q. Stewart, Astrophys. J. **59**, 197, 1924.

**** Die Schlußweise ist qualitativ folgende: Bei höheren Drucken würden die Spektrallinien durch Stoßdämpfung erzeugt. Man hätte dann wahre Absorption, und die Linien müßten am Sonnenrande verschwinden.

gestattet die Betrachtung thermochemischer Gleichgewichte wenigstens die Größenordnung des Wasserstoffdruckes abzuschätzen. Derartige Untersuchungen hat kürzlich R. Wildt* für mehrere Wasserstoffverbindungen (z. B. MgH) ausgeführt. Er findet, daß der Wasserstoffdruck etwa das 30fache des Mg-Partialdruckes beträgt. Andererseits kann man nach den Untersuchungen von C. H. Payne** über die Zusammensetzung der Sternatmosphären annehmen, daß der Mg-Partialdruck von dem des Calciums (Ca^+) nicht sehr verschieden ist. Letzterer beträgt aber am Grunde der umkehrenden Schicht, wie E. A. Milne*** aus Beobachtungen des Verfassers ableitet, $4 \cdot 10^{-5}$ Atm. Der wirkliche Wasserstoffdruck an der Basis der umkehrenden Schicht dürfte also 10^{-4} bis (eventuell) 10^{-3} Atm. betragen. Der Prozentsatz der angeregten Wasserstoffatome ist also in Wirklichkeit etwa 10^3 mal größer, als unter der Annahme thermischen Gleichgewichts zu erwarten wäre. Andererseits hat Verfasser in einer vorhergehenden Arbeit**** durch photometrische Untersuchung der $^2S - {}^2P$- und $^2D - {}^2P$-Linien von Ca^+ und Ba^+ gezeigt, daß für diese niedrigen Anregungsspannungen ($< 2{,}7$ Volt) der Boltzmannfaktor eine befriedigende Darstellung der Anregungsverhältnisse gibt.

Wir können also zusammenfassend sagen, daß die unter Annahme thermischen Gleichgewichts abgeleitete Boltzmannformel in der Sonne für kleine Anregungsspannungen ($< 2{,}7$ Volt) gilt, für große Anregungsspannungen dagegen einen erheblich zu kleinen Prozentsatz angeregter Atome ergibt. (Für 10,15 Volt etwa 10^8.) Kombinieren wir dieses Ergebnis mit den relativen Beobachtungen von Adams und Russell, so ergibt sich, daß diese Abweichungen von den heißen nach den kühleren Sternen zu ständig anwachsen. Kombiniert man die Adams-Russellsche Anregungskurve für α Canis Majoris ($T \sim 10000^0$) mit unseren Sonnenbeobachtungen, so zeigt sich, daß dieser Stern dem Zustande thermischen Gleichgewichts schon ziemlich nahe kommt.

Ein derartiges Verhalten ist jedoch von vornherein zu erwarten, denn bei sehr hohen Temperaturen müssen sich schließlich (unabhängig von den speziellen Verhältnissen) die Atome gleichmäßig (d. h. genauer gesagt, entsprechend den statistischen Gewichten) über alle Anregungszustände verteilen.

---

* R. Wildt, ZS. f. Phys. **54**, 856, 1929.

** C. H. Payne, Stellar Atmospheres, S. 184.

*** E. A. Milne, Nature **121**, 1017, 1928.

**** A. Unsöld, Astrophys. J. **69**, 322, 1929. Contr. Mt. Wilson Observatory Nr. 379.

Durch diese Beobachtungen und Überlegungen dürfte das Adams-Russellphänomen ziemlich definitiv lokalisiert sein. Hervorgehoben sei noch, daß H. N. Russell in einer kürzlich erschienenen Arbeit* — großenteils auf verschiedenem Wege — zu Ergebnissen kommt, die mit den unseren völlig übereinstimmen. Es erhebt sich nun selbstverständlich die weitere Frage: Welches ist die Ursache des beschriebenen Phänomens?

Ein erster Erklärungsversuch rührt von M. Minnaert** her. Er nimmt aus theoretischen Gründen an, daß die Verteilung der Anregungszustände in roten Riesensternen sich ziemlich eng der Boltzmannschen anschließt und kommt so zu der Auffassung, daß die größten Abweichungen in heißen Sternen vorkommen. Diese Erklärung führt jedoch, wie aus dem Vorhergehenden folgt, auf unüberwindliche Schwierigkeiten: für die Wasserstoffdrucke in späteren Sternen ergeben sich unmöglich hohe Werte. Außerdem ist es kaum anzunehmen, daß die Raumbeschränkung für angeregte Atome (z. B. den zwei- bzw. dreiquantigen Zustand von Wasserstoff; H_α) so groß ist, wie Minnaert annimmt, da z. B. das Vorkommen der höheren Balmerlinien die Existenzfähigkeit sehr großer, hochangeregter Bahnen direkt zeigt.

Eine etwas andere Erklärung des Adams-Russellphänomens hat A. S. Eddington in einem Anhang zu der schon erwähnten Arbeit Russells gegeben. Eddington nimmt — ähnlich wie Minnaert — an, daß die Zahl der hochangeregten Atome in Wirklichkeit nicht zu groß, sondern zu klein ist und insbesondere nach höheren Anregungsstufen zu rascher abnimmt als im thermischen Gleichgewicht. Die Verstärkung hochangeregter Linien führt Eddington so nicht auf ein Zuviel an Absorption, sondern auf ein Zuwenig an Reemission zurück. Auch diese Erklärung scheitert leider an den Beobachtungen der Wasserstofflinien. Bei der Auswertung unserer Kurven hatten wir die Reemission überhaupt vernachlässigt. Da ferner die Absorption (gemeint ist hier der Elementarprozeß) in einer Linie nur von der Anzahl der Atome im unteren Niveau abhängt, so stellt der Zahlenwert $N = 5 . 10^{15}$ eine definitive untere Grenze für die Anzahl zweiquantiger Atome dar. Die Eddingtonsche Hypothese ist also jedenfalls in ihrer gegenwärtigen Form auf die in der Sonne bei den beobachteten Linien vorliegenden

---

* H. N. Russell, Astrophys. J. **70**, 11, 1929.

** M. Minnaert, The Observatory **60**, 347. 1928.

Verhältnisse nicht anwendbar*. Wir haben vielmehr die unerwartet hohe Anzahl angeregter Atome als reell zu betrachten.

So bleibt immer noch die Frage nach der physikalischen Ursache des Adams-Russellphänomens**. Eine wirkliche Erklärung vorzuschlagen, ist Verfasser leider nicht in der Lage, doch ist es vielleicht nicht ganz müßig, die Mutmaßung zu äußern, daß der Überschuß hochangeregter Atome auf ein Zuviel an ultravioletter Strahlung (im kurzwelligen Ultraviolett und Lymangebiet) zurückzuführen ist***. Damit ist noch nicht viel gewonnen. Immerhin ist jedoch bemerkenswert, daß das Sonnenspektrum sich im Ultraviolett auch sonst irregulär verhält. (Vgl. die von E. Pettit gefundenen beträchtlichen Schwankungen der ultravioletten Sonnenstrahlung.) Schließlich haben wir nun noch zu erörtern, wieweit unsere Kenntnisse über Wasserstoff in Sternatmosphären das theoretische Ergebnis von S. Rosseland stützen, daß Wasserstoff in Sternatmosphären wesentlich häufiger ist als im Sterninnern. Auf Grund seiner Theorie über den inneren Aufbau der Sterne kommt Eddington zu der Ansicht, daß Wasserstoff nur einen verhältnismäßig kleinen Teil des Sterninnern bildet. Wenn dies richtig ist, so bleibt für das Vorherrschen des Wasserstoffs in Sternatmosphären wohl kaum eine andere Erklärung als die von Rosseland gegebene.

IV. Die Balmerlinien im Spektrum der Chromosphäre, des Sonnenrandes und der Protuberanzen.

In diesem Abschnitt**** soll über einige weitere Beobachtungen der Balmerlinien berichtet werden, die zwar leider noch nicht die wünschenswerte Genauigkeit haben, da sie vorzeitig abgebrochen werden mußten, aber immerhin im Zusammenhang mit unseren früheren Beobachtungen von einigem Interesse sein dürften. Zunächst wollen wir das Verhalten der Linien in der Chromosphäre ins Auge fassen. Die Beobachtungen außerhalb einer Finsternis sind sehr dadurch erschwert, daß das von der Sonnenscheibe kommende Streulicht normalerweise fast ebenso stark ist wie die Emission der Chromosphäre. Die direkten Messungsergebnisse

---

* Es ist nicht ausgeschlossen, daß unter anderen Verhältnissen die Eddingtonschen Überlegungen gültig sind.

** Vgl. auch einen dritten Erklärungsversuch von B. P. Gerasimović, Monthl. Not. **89**, 272, 1929, dessen Anwendbarkeit auf Wasserstoff der Verfasser jedoch selbst bezweifelt.

*** Nach freundlicher mündlicher Mitteilung von Herrn Dr. Menzel-Lick Observatory weisen auch noch andere Beobachtungen dahin.

**** Hierzu vgl. auch W. H. McCrea, Monthl. Not. **89**, 483, 1929.

wurden unter der Annahme korrigiert*, daß das Streulicht ungefähr die Intensitätsverteilung des gewöhnlichen Sonnenlichtes hat. Eine weitere Schwierigkeit für quantitative Messungen bildet die Luftunruhe. Diese läßt die Chromosphäre auf der Platte höher erscheinen, als sie in Wirklichkeit ist, gleichzeitig wird die — auf die Intensität des kontinuierlichen Spektrums derselben Spektralgegend in der Sonnenmitte als Einheit bezogene — Intensität in einer kaum zu ermittelnden Weise vermindert. Die vorliegenden Beobachtungen, welche zu ungünstiger Jahreszeit gemacht wurden, sind also mit Vorsicht zu betrachten. Fig. 15 zeigt für H_α die unkorrigierte Intensitätsverteilung *a*, die angenommene Verteilung des Streulichtes *b* und die korrigierte Kurve. (Diese Beobachtung bezieht sich auf die Mitte der Chromosphäre, eine genaue Höhenangabe ist kaum möglich.) Wie man sieht, stimmt die Kurve qualitativ recht gut mit der früher** theoretisch abgeleiteten Intensitätsverteilung überein und bestätigt so die Auffassung, daß H_α noch großenteils durch Strahlungsdämpfung verbreitert wird. H_β ist in der Chromosphäre nur $^1/_2$ bis $^3/_4$ so breit wie H_α, während im Spektrum der Sonnenscheibe ihre Breite nahezu dieselbe ist. Dies rührt natürlich von der Verringerung des Starkeffekts in höheren Schichten her. Ein Vergleich der Chromosphären- und Absorptionsspektren legt die Vermutung nahe, daß die zentrale Vertiefung der Linien H_α bis H_δ den höheren Schichten der Sonnenatmosphäre zuzuschreiben ist. Dieser Schluß wird nicht nur durch die Beobachtungen an Wasserstoff-Spektroheliogrammen gestützt, sondern läßt sich auch in interessanter Weise mit den Beobachtungen der Wasserstofflinien am Sonnenrand (aber noch innerhalb der Sonnenscheibe) in Beziehung bringen. Photometrische Messungen des Verfassers zeigen, daß am Sonnenrand H_α und in viel stärkerem Maße H_β und H_γ die

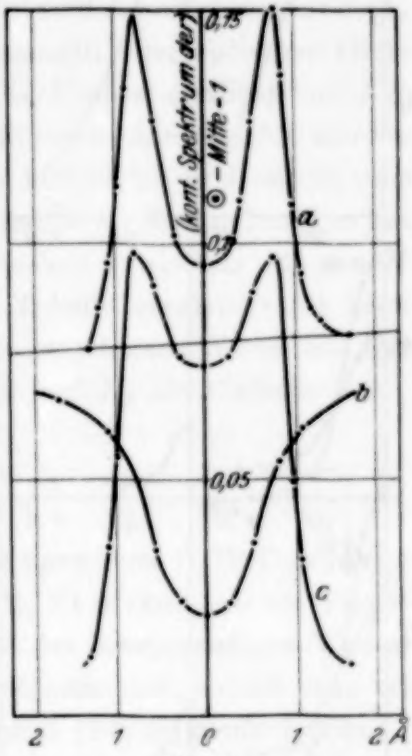


Fig. 15.
a) Gemessene Intensität.
b) Streulicht.
c) Korrigierte Intensität.

* Vgl. auch A. Pannekoek u. M. Minnaert, Verh. Amsterdam **13**, Nr. 5, 1928.
** A. Unsöld, ZS. f. Phys. **46**, 782, 1928.

Y-förmigen Flügel verlieren und sich den normalen Linienkonturen annähern. Die Breiten von $H_a : H_\beta$ verhalten sich etwa wie 1 : 0,5, ähnlich wie in der Chromosphäre. Dies läßt sich so deuten, daß die Y-Flügel, die, wie wir gesehen haben, durch Druckeffekt verursacht sind, hauptsächlich in tiefen Schichten entstehen. Dort spielen jedoch Stöße und daher wahre Absorption eine beträchtliche Rolle. Es ist daher nach den bekannten Überlegungen K. Schwarzschilds zu erwarten, daß dieser Teil der Linien am Sonnenrand verschwindet. Eine Ausdehnung dieser Messungen auf höhere Serienglieder war mir leider noch nicht möglich und soll bei nächster Gelegenheit nachgeholt werden.

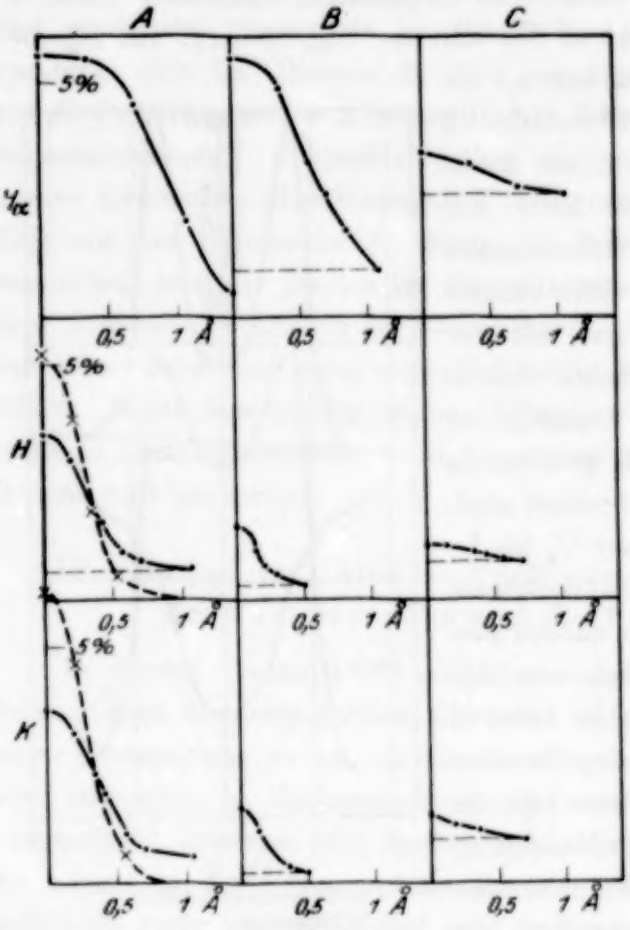


Fig. 16.

Völlig verschieden von dem Spektrum der Chromosphäre ist das der Protuberanzen (es handelt sich im folgenden durchweg um „ruhende" Protuberanzen). Intensitätsmessungen der Wasserstoff- und Ca^+-Linien bei Finsternissen wurden von K. Schwarzschild* und C. R. Davidson, M. Minnaert, L. S. Ornstein und F. J. M. Stratton** ausgeführt. Einige weitere Messungen an H_a und $H + K$ (Ca^+) ohne Finsternis, jedoch mit wesentlich größerer Dispersion ($\sim$ 0,7 Å/Millimeter), hat Verfasser auf Mt. Wilson gemacht. Die für drei Protuberanzen *A*, *B* und *C* erhaltenen Intensitätskurven sind in Fig. 16 wiedergegeben. Die horizontalen gestrichelten Linien geben die Intensität des Streulichts.

* K. Schwarzschild, Astr. Mitt. d. kgl. Sternwarte zu Göttingen 1905.

** C. R. Davidson, M. Minnaert, L. S. Ornstein und F. J. M. Stratton, Monthl. Not. **88**, 536, 1928; siehe auch C. R. Davidson und F. J. M. Stratton, Mem. Roy. Astr. Soc. **64**, Part IV.

Die beträchtliche Breite der Linien kann wohl nur durch Dopplereffekt (irreguläre Bewegungen) verursacht sein. Nehmen wir nun weiterhin an, daß die optische Dicke der Protuberanz für alle Wellenlängen $\ll 1$ ist, so wird die Intensität einer Linie unter der Annahme thermischer Anregung

$$I = N \int B_\lambda \varkappa \, d\lambda = B_\lambda \cdot \frac{\pi e^2 \lambda^2}{m c^2} \cdot f N, \tag{14}$$

wo B_λ die Kirchhoff-Plancksche Funktion bedeutet. Sie ist gleich der Intensität des kontinuierlichen Spektrums am Sonnenrand und daher bei $H_\alpha \approx 50\%$ der Intensität des kontinuierlichen Spektrums der Sonnenmitte pro Ångström. Die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie in Gl. (4). Man ersieht zunächst, daß unsere Annahme bezüglich der optischen Dicke der Protuberanzen weitgehend erfüllt ist. Die Proportionalität von I/B_λ mit $\lambda^2 f$ kann an Schwarzschilds Beobachtungen nachgeprüft werden. Leider geht aus seinen Messungen nicht klar hervor, ob er I auf B_λ oder auf die Intensität pro Ångström in der Sonnenmitte als Einheit bezogen hat. Dies bringt jedoch nur eine geringe Unsicherheit (zwischen H_β und H_ζ etwa im Faktor 2) mit sich. Die folgende Tabelle vergleicht die beobachteten (Mittel aus vier Protuberanzen) und berechneten Werte von I/B_λ (die Messungen als solche aufgefaßt), bezogen auf H_β als Einheit:

		H_β	H_γ	H_δ	...	H_ζ
I/B_λ	beob.	1	0,35	0,10	...	0,06
	ber.	1	0,29	0,12	...	0,04

Eine weitere Bestätigung bilden die Messungen von C. R. Davidson, M. Minnaert, L. S. Ornstein und F. J. M. Stratton, deren Formel mit (14) identisch ist. Für die Anzahl N der zweiquantigen Wasserstoffatome entlang einer Sehlinie von 1 cm² Querschnitt erhält man aus den Beobachtungen des Verfassers entsprechend (14) folgende Zahlen:

Protuberanz	A	B	C
$N_{2\,\mathrm{qu}.H} =$	$9 \cdot 10^{11}$	$4{,}5 \cdot 10^{11}$	$0{,}7 \cdot 10^{11}$

Für die von Schwarzschild gemessenen Protuberanzen ergeben sich durchschnittlich etwa zehnmal größere Werte, was bei der großen Verschiedenheit der Erscheinungen nicht überraschen darf. Zum Vergleich wollen wir nun die entsprechende Anzahl der Ca^+-Atome abschätzen. Diese Linien sind sicher durch Resonanzstreuung erzeugt. Statt B_λ haben wir in (14) dann die Intensität des Spektrums in der Wellenlänge der Linie anzusetzen. Für die H- und K-Linien ist diese Intensität $B'_\lambda \sim 4\%$ des kontinuierlichen Spektrums der Sonnenmitte*. Bei der

* Vgl. A. Unsöld, Astrophys. J. **59**, 209, 1929.

hellen Protuberanz A wird die Intensität in der Linienmitte nahezu $= B_\lambda$; man hat also für Selbstabsorption (und natürlich für Streulicht) zu korrigieren. Die korrigierten Kurven sind in Fig. 16 gestrichelt eingezeichnet. Für die Zahl N der Ca^+-Atome erhält man nun nach (14) im Mittel aus H und K:

Protuberanz	A	B	C
N_{Ca^+}	$13 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$

Das Verhältnis $N_{Ca^+} : N_{2qu.H}$ ist im Mittel ungefähr 9. In der umkehrenden Schicht war das entsprechende Verhältnis $\frac{23 \cdot 10^{18}}{5 \cdot 10^{15}} \approx 5000$. Es hat demnach den Anschein, daß das Adams-Russellphänomen in Protuberanzen noch viel ausgeprägter ist als in der Sonne. Man kann natürlich mit gutem Grund bezweifeln, ob die im vorstehenden implizite gemachte Annahme erfüllt ist, daß die bei Emission in Frage kommenden hochangeregten Wasserstoffzustände (3-, 4-, 5- ... quantige Zustände) einer Boltzmannverteilung folgen. Selbst wenn man jedoch ziemlich extreme Annahmen über die Abweichungen von der Gleichgewichtsverteilung macht, können diese unser Ergebnis qualitativ nicht ändern, da die Anregungsenergien $2 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$ ... verhältnismäßig klein sind.

Nimmt man an, daß die Dicke unserer Protuberanzen (gemessen entlang der Sehlinie) etwa 20000 km $= 2 \cdot 10^9$ cm ist (man erhält aus spektroheliographischen Beobachtungen von Filamenten Werte dieser Größenordnung), so folgt, daß die Zahl der Ca^+-Atome pro Kubikzentimeter etwa 700 bis 7000 ist. Die Dichte von Ca^+ in Protuberanzen ist also etwa dieselbe wie in der Chromosphäre. Die Zahl der zweiquantigen Wasserstoffatome pro Kubikzentimeter ergibt sich zu ~ 40 bis 400.

Mit weitergehenden Schlüssen wird man jedoch zu warten haben, bis mehr und genauere Beobachtungen vorliegen. Man kann jedoch mit ziemlicher Sicherheit schließen, daß ruhende Protuberanzen zum weitaus überwiegenden Teil aus Wasserstoff bestehen. Die spektroheliographischen Beobachtungen legen die Ansicht nahe, daß dies auch für eruptive Protuberanzen zutrifft. Da Ca^+ und H in völlig unerklärter Weise stets zusammenhalten*, so wird man Theorien, die das Vorhandensein von H in Protuberanzen ignorieren, mit Vorsicht zu betrachten haben. In quantitativer Hinsicht ist, wie schon Schwarzschild l. c. erkannt hat, das

* Der Vergleich zahlreicher Ca^+- und H_α-Aufnahmen zeigte, daß die geringfügigen Unterschiede ohne weiteres auf den verschiedenen Charakter der gewöhnlichen und panchromatischen Platten zurückgeführt werden können.

Intensitätsverhältnis Ca^+ : Wasserstoff von Protuberanz zu Protuberanz recht variabel. Vielleicht ist das stets gemeinsame Auftreten von Ca^+ und H so aufzufassen*, daß der Wasserstoff notwendig ist, um zweifache Ionisation des Ca zu verhindern.

Eine sichere Beurteilung der hier angeschnittenen Fragen wird jedoch erst möglich sein, wenn ein wesentlich besseres Beobachtungsmaterial vorliegt. Die Absicht des vorliegenden Abschnitts ist, in erster Linie zu zeigen, wie die Probleme angegriffen werden können und welche Beobachtungen wünschenswert sind.

Zum Schlusse möchte ich nicht versäumen, den Herren Dr. W. S. Adams, Dr. Ch. St. John, Dr. Th. Dunham und Dr. S. Nicholson vom Mt. Wilson-Observatorium für mancherlei Rat und Hilfe herzlich zu danken; ebenso Miss L. Ware für ihre freundliche Mitwirkung beim Photometrieren. Dem International Education Board bin ich für die Gewährung eines Stipendiums, das mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte, zu großem Dank verpflichtet.

München, Institut für theoretische Physik, Oktober 1929.

* Vgl. W. H. McCrea, l. c. S. 493.

Über Absorption und Dispersion von Alkalihalogenidphosphoren von bekanntem Fremdionengehalt.

Von **Werner Koch** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. November 1929.)

Die Zahl der optischen Dispersionselektronen wird sowohl aus Höhe und Halbwertsbreite der Absorptionsbande wie aus dem Verlauf der anomalen Dispersion bestimmt. In § 3 wird der Anwendungsbereich beider Methoden diskutiert.

§ 1. Fragestellung. Bei der überwiegenden Mehrzahl der bisher veröffentlichten Absorptionsspektren von Alkalihalogenidphosphoren war nur die Konzentration der wirksamen Fremdmetallkationen im Schmelzfluß, nicht aber im fertigen Kristall bekannt. Nur für einige Tl- und Pb-haltige KCl- und KBr-Phosphore ist jüngst der wirklich im Kristall vorhandene Bestand an fremden Kationen nach einem mikrochemischen Verfahren ermittelt worden*.

Diese Phosphorkristalle von bekanntem Gehalt gaben die Möglichkeit zur Beantwortung einer weiteren Frage: Ergibt sich die Zahl der optisch ermittelten Dispersionselektronen von der gleichen Größenordnung wie die Zahl der fremden Kationen im Kristallgitter? Hilsch und Pohl** fassen die Alkalihalogenidphosphore als Mischkristalle mit winziger Konzentration der einen Komponente auf. Wird obige Frage vom Experiment bejaht, so spricht das zugunsten dieser Auffassung.

§ 2. Bestimmung der Zahl der Dispersionselektronen. Die Zahl der Dispersionselektronen kann nach der klassischen Theorie optisch auf zwei Wegen bestimmt werden: 1. Aus Höhe und Halbwertsbreite der Absorptionsbande. 2. Aus dem Verlauf der anomalen Dispersion und der Halbwertsbreite.

M. A. Bredig*** hat bereits vor zwei Jahren hier im Institut experimentell festgestellt, daß die Qualität unserer Phosphorkristalle zum Nachweis und zur Ausmessung der anomalen Dispersion ausreichend ist.

---

* W. Koch, ZS. f. Phys. **57**, 638, 1929.

** R. Hilsch und R. W. Pohl, ebenda **48**, 384, 1928.

*** M. A. Bredig, ebenda **46**, 73, 1927.

Er hat dafür ein Youngsches Interferometer zusammengestellt und die technischen Einzelheiten beschrieben. Seine einfache Interferenzanordnung hat für das vorliegende Problem einen besonderen Vorzug. Es benutzt zwei um lediglich 1 mm getrennte Strahlenbüschel und stellt daher an die räumliche Homogenität der Kristalle keine zu großen Anforderungen. Ich habe in der vorliegenden Arbeit die experimentelle Anordnung von Bredig übernommen und mit ihr, wie die spätere Fig. 2 zeigt, recht befriedigende Photogramme erhalten. Bei der Auswertung der Beobachtungen der anomalen Dispersion habe ich jedoch von Bredig abweichen müssen. Dieser hat sich mit einer nur für Gase gültigen Näherungsformel begnügt. Außerdem ist ihm entgangen, daß in den Formeln von W. Voigt ν dem jetzigen Gebrauch entgegen die Kreisfrequenz bedeutet. Seine Zahlenrechnungen sind daher zu berichtigen.

Ich selbst bin bei der Berechnung folgendermaßen vorgegangen: Man kann in Kristallen nicht wie in verdünnten Gasen die Wechselwirkung der Atome untereinander vernachlässigen.

Die Kraft $\mathfrak{K}$, die auf eine Ladung e im Körper wirkt, ist nicht allein der äußeren Feldstärke proportional, sondern es kommt die Lorentz-Lorenz-Kraft* hinzu

$$\mathfrak{K} = e\left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}\right), \tag{1}$$

wenn mit $\mathfrak{P}$ die Polarisation der Volumeneinheit bezeichnet ist. Dieser Ansatz gilt übrigens, wie Debye** gezeigt hat, streng für ein kubisches Gitter. Des weiteren ist zu beachten, daß die Dämpfung, mit der man rechnen muß, eine rein phänomenologische Größe ist. Physikalisch liegt es so, daß die Absorptionsbande, klassisch gesprochen, von Resonatoren herrührt, über deren wirkliche Dämpfung wir nichts wissen, die aber selbst wieder eine Zustandsverteilung aufweisen, von der die beobachtete Gestalt unserer Absorptionsbande herrührt. Den Grund dieser Zustandsverteilung kennen wir ebenfalls bisher nicht.

Die Dispersionsformel***, in der Dämpfung und Lorentz-Lorenz-Kraft berücksichtigt ist, lautet:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3}\sum \frac{\varrho_k}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\omega\omega_k'}, \tag{2}$$

---

* H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9**, 641, 1880; L. Lorenz, ebenda **11**, 70, 1880.
** P. Debye, Handb. d. Rad. **6**. Leipzig 1925.
*** K. Försterling, Lehrbuch der Optik, S. 91. Leipzig 1928.

wo

$\mathfrak{n} = n(1 - i\varkappa)$ komplexer Brechungsindex.

$\varkappa =$ Absorptionsindex. Ist von der Absorptionskonstanten k zu unterscheiden, die durch die Gleichung $J = J_0 \cdot e^{-k \cdot d}$ definiert ist.

$$\varkappa = \frac{k \cdot \lambda}{4 \pi n}.$$

$\varrho_k = \frac{N_k \cdot e^2}{m}$. N_k ist darin die Zahl der Dispersionselektronen der k-ten Sorte. e und m sind die Elektronenkonstanten in elektrostatischen Einheiten.

$\omega_k =$ Kreisfrequenz der k-ten Eigenfrequenz.

$\omega_k' =$ Dämpfungsfaktor dieser Eigenfrequenz. (Ebenfalls im Kreisfrequenzmaß.)

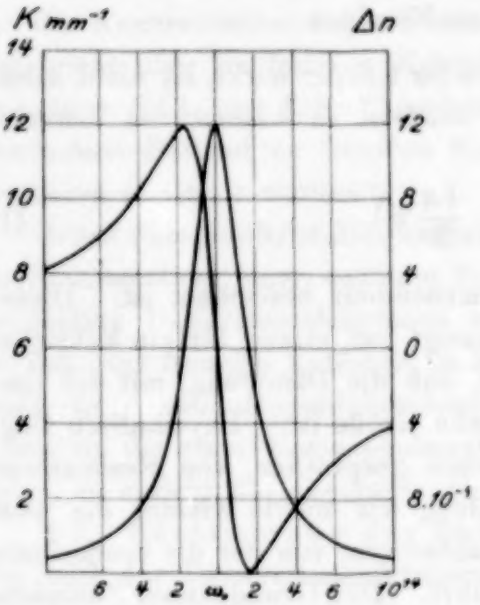


Fig. 1a.
Verlauf der Absorptionskonstanten und des Brechungsindex für $26 \cdot 10^{17}$ Dispersionselektronen im cm³.

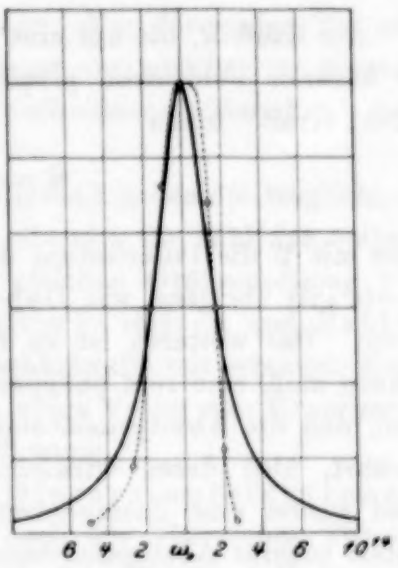


Fig. 1b.
Vergleich einer nach Formel (3) berechneten und einer gemessenen Absorptionskurve.

Da nur der Dispersionsverlauf in der Nähe einer Bande interessiert, kann man in Gleichung (2) die Summe in zwei Glieder zerlegen, von denen das eine als Anteil der entfernten Eigenfrequenzen des Grundmaterials als konstant angenommen werden kann. Spaltet man die komplexe Gleichung auf und beachtet die Kleinheit des Absorptionsindex

und der Änderung des Brechungsindex in der Bande, so kommt man auf folgende Näherungsgleichungen, mit denen sich bequem rechnen läßt:

$$n\varkappa = \frac{2\pi}{9}\frac{(n_0^2+2)^2}{n_0}\frac{\varrho_0\,\omega_0'}{\omega_0\,(4\mu^2+\omega_0'^2)}, \tag{3}$$

$$\Delta n = -\frac{4\pi}{9}\frac{(n_0^2+2)^2}{n_0}\frac{\varrho_0\cdot\mu}{\omega_0\,(4\mu^2+\omega_0'^2)}. \tag{4}$$

Der Index 0 bezieht sich auf die betrachteten Eigenfrequenzen. Außerdem sind die Abkürzungen $\Delta n = n_0 - n$ und $\mu = \omega_0 - \omega$ gebraucht. Die Gleichheit des Dämpfungsgliedes mit der Halbwertsbreite erkennt man durch Vergleich der Werte von $n\varkappa$ für $\mu = 0$ und $\mu = \frac{\omega_0'}{2}$.

Für die Anwendung der Gleichung (3) braucht man also Höhe und Halbwertsbreite der Absorptionsbande, für Anwendung der Gleichung (4) Kenntnis des Dispersionverlaufs und der Halbwertsbreite. Der Inhalt bei den Formeln ist anschaulich in Fig. 1a an geeigneten Zahlenbeispielen dargestellt. Beide auf klassischer Grundlage hergeleiteten Formeln sind nur als Näherungen an die wirklichen Verhältnisse zu bewerten. Um das zu zeigen, ist in Fig. 1b eine experimentelle und eine theoretische Absorptionsbande in Höhe und Halbwertsbreite zur Deckung gebracht.

§ 3. Vergleich beider Methoden zur Bestimmung der Zahl der Dispersionselektronen. In Tabelle 1 sind die an einigen Phosphoren nach beiden Methoden gewonnenen Zahlen der Dispersionselektronen zusammengestellt. Fig. 2 zeigt als Beispiel eine Aufnahme der anomalen Dispersion. Die Streifenverschiebung wurde mit einem Glasmaßstab auf 10 bis 20 % genau bestimmt. Auf eingehendere photometrische Auswertung wurde vorläufig verzichtet. Die Ausmessung der Absorptionsspektra erfolgte in der üblichen Weise mit lichtelektrischer

Tabelle 1.

Kristall	Lage und Halbwertsbreite der Eigenfrequenz	Maximalabsorption in cm^{-1}	Maximale Änderung des Brechungsindex	Zahl der Dispersionselektronen	
				1. aus Höhe (k_{max}) und Halbwertsbreite (ω_0')	2. aus der Maximaländerung des Brechungsindex (Δn) und der Halbwertsbreite (ω_0')
K. 2. KBr + Pb	302 mμ 13 mμ	4,42	$1{,}2\cdot10^{-5}$	$7{,}45\cdot10^{16}/cm^3$	$8{,}4\cdot10^{16}/cm^3$
K. 4. KBr + Pb	302 „ 13 „	5,64	1,3	9,45	9,1
K. 6. KBr + Pb	302 „ 13 „	6,03	1,7	10,1	12
K. 18. KCl + Tl	247,5 „ 10,6 „	6,00	1,35	11,8	13
K. 18. KCl + Tl	247,5 „ 10,6 „	8,00	1,6	17,3	17

Photometrie. Die Dichte der Linien im Bereich der langwelligen Bande ermöglichte eine Bestimmung der Halbwertsbreite auf 0,2 mμ, d. h. auf 2%. Die entsprechende Genauigkeit in der kurzwelligen Bande war 5%. Trotz der befriedigenden Übereinstimmung der Resultate sind beide Methoden experimentell keineswegs gleichwertig. Um nämlich bei der schlechten Übereinstimmung des theoretischen und des gemessenen Verlaufs einer Absorptionskurve genügende Meßgenauigkeit zu erreichen, muß man die Maximaländerung des Brechungsindex an der Stelle der Halbwertsbreite messen, wo beide Kurven sich wenig unterscheiden. Das geht aber nur bei schwachen Absorptionen, bei denen man die Streifen

Fig. 2.
Anomale Dispersion im langwelligsten Absorptionsstreifen eines KBr-Phosphors, der Pb als fremde Kationen enthält (Lichtquelle Kohlebogen).

im Absorptionsgebiet noch verfolgen kann. Diese Grenze liegt bei einer Schwächung des Lichtes um 99,9%. Bei einer Kristalldicke von 5 mm, die hier aus technischen Gründen nur schwer unterschritten werden kann, entspricht das einer Absorptionskonstanten von 1,5 mm^{-1}. Hingegen kann man bei der Messung der Absorption Kristallstücke bis zu wenigen zehnteln Millimeter Dicke herab verwenden und so noch Absorptionskonstanten von 20 mm^{-1} bequem messen. Daher ermöglicht die Absorptionsmethode, einen viel größeren Konzentrationsbereich zu untersuchen. Und so sind die in den folgenden Abschnitten mitgeteilten Messungen ausschließlich nach der Absorptionsmethode gemacht.

§ 4. Die Zahl der Dispersionselektronen in KCl-Phosphoren von verschiedenem Tl-Gehalt. Die Messungen finden sich in Fig. 3a und b vereinigt. Die beiden Kurven zeigen einen glatten Verlauf und stellen, abgesehen von dem Bereich um den Nullpunkt, eine Gerade dar, die nicht ganz durch den Nullpunkt geht. Dieser glatte eindeutige Zusammenhang zwischen dem Tl-Gehalt und der Zahl der Dispersionselektronen schließt von vornherein die Möglichkeit aus, daß das Schwermetall in größeren Komplexen (Kolloiden) an Gitterfehlstellen sitzt. Denn dann müßte die Zahl der Dispersionselektronen zugleich mit

ungleicher Dispersität dieser „festen Lösung“ schwanken. Dafür lagen auch bei Phosphoren sehr ungleicher Herstellungsart keinerlei Andeutungen vor. Wir müssen daher den Schluß ziehen, daß das Tl in sehr gleichmäßiger Weise im Gitter verteilt ist. Allerdings liegt nicht der Idealfall vor, daß bei Verdopplung des Schwermetallgehalts eine Verdopplung der Elektronenzahl eintritt, sondern die Elektronenzahl pro Tl-Ion sinkt

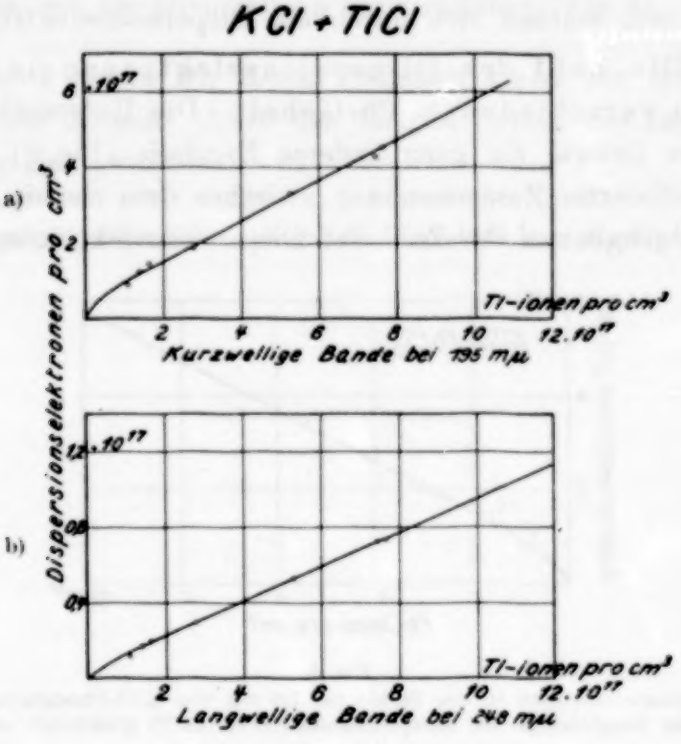


Fig. 3a und b.
Konzentrationsabhängigkeit der Zahl der Dispersionselektronen bei KCl-Phosphoren mit Tl als fremde Kationen. Die Kurve für die langwellige Bande wurde noch bis zu $26 \cdot 10^{17}$ Dispersionselektronen im cm^3 weiter verfolgt.

mit steigender Konzentration etwas ab. Das läßt sich leicht so deuten, daß entgegen einer idealen Verteilung bei höheren Konzentrationen doch vereinzelte Zusammenflockungen vorkommen.

Wichtiger noch als der eindeutige Zusammenhang zwischen der Zahl der Dispersionselektronen und der Tl-Konzentration im Kristall ist ein Vergleich der Absolutwerte beider Größen. Wir führen ihn zunächst für die langwellige Bande aus und finden bei einer Konzentration von

$1 \cdot 10^{17}$ Tl-Ionen im cm^3 $0{,}13 \cdot 10^{17}$ Dispersionselektronen im cm^3,
$10 \cdot 10^{17}$ „ „ „ $0{,}95 \cdot 10^{17}$ „ „ „

In runden Zahlen entfällt also auf 10 Tl-Ionen ein Dispersionselektron.

In entsprechender Weise finden wir für die kurzwellige Bande bei einer Konzentration von

$1 \cdot 10^{17}$ Tl-Ionen im cm^3 $0{,}95 \cdot 10^{17}$ Dispersionselektronen im cm^3,
$10 \cdot 10^{17}$ „ „ „ $5{,}8 \cdot 10^{17}$ „ „ „

Hier im Falle der kurzwelligen Bande ist also in unserer heutigen Ausdrucksweise die Übergangswahrscheinlichkeit erheblich größer. Schon 1 bis 2 Tl-Ionen machen sich durch ein Dispersionselektron bemerkbar.

§ 5. Die Zahl der Dispersionselektronen in KCl-Phosphoren von verschiedenem Pb-Gehalt. Die Untersuchung der KCl-Pb-Phosphore lieferte ein ganz anderes Ergebnis (Fig. 4). Es besteht dort kein definierter Zusammenhang zwischen dem chemisch bestimmten Schwermetallgehalt und der Zahl der Dispersionselektronen. Bei diesen

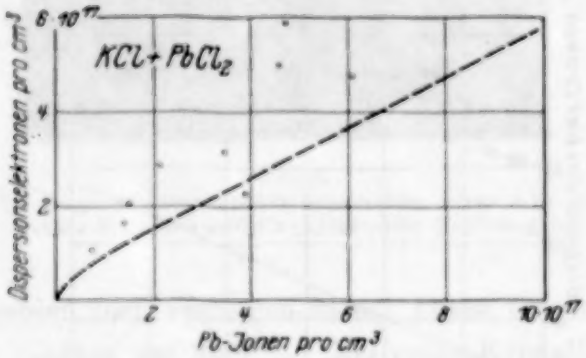


Fig. 4.
Zahl der Dispersionselektronen in der Bande bei 196 mμ von KCl-Phosphoren mit $PbCl_2$ als Zusatz. Zum Vergleich ist die entsprechende Kurve für Tl gestrichelt eingezeichnet.

Phosphoren scheint nur ein Teil Blei analog den Tl-Ionen im Gitter eingebaut zu sein, während der Rest in kolloidalen Klumpen sitzt. Diese verursachen sogar bei Pb-Phosphoren hoher Konzentration (Größenordnung 2 Mol.-%) eine sichtbare Trübung des Kristalls. Aber anscheinend gibt es für die Herstellung dieser Phosphore Bedingungen, die einen optisch wirksamen Einbau begünstigen. Vielleicht kann man bei niedrigen Konzentrationen dieselbe Güte wie bei Tl-Phosphoren erreichen. Das muß aus der Beobachtung geschlossen werden, daß sich bei einigen untersuchten Stücken als oberer Grenzwert Elektronenzahlen ergaben, die der Zweiwertigkeit des Bleies entsprechend ungefähr doppelt so groß wie bei Tl waren.

§ 6. Zusammenfassung. In Tl-haltigen KCl-Phosphoren muß der überwiegende Teil Tl-Ionen als Ersatz einzelner Kaliumkationen eingebaut sein, und nicht etwa in Form größerer kolloidaler Ansammlungen.

Denn erstens findet man einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem chemisch ermittelten Fremdionengehalt und der nach der klassischen Dispersionstheorie berechneten Zahl der Dispersionselektronen (Fig. 3a u. b), und zweitens ergibt sich die Zahl der Dispersionselektronen von der gleichen Größenordnung wie die der Tl-Ionen.

In Pb-haltigen K Cl-Phosphoren ist der Einbau des Bleies in Form einzelner Ionen nur als Grenzfall zu verwirklichen (Fig. 4).

Zum Schluß danke ich Herrn Professor Pohl für Anregung und Förderung dieser Arbeit. Auch die übrigen Herren des Instituts haben mir mit ihrem Rat geholfen.

Göttingen, I. Physik. Institut d. Universität, Anfang November 1929.

Die Frequenzabhängigkeit der Lichtschwingungen des tönenden Lichtbogens.

Von **Johannes Jaumann** in Breslau.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1929.)

Einem Kohlenlichtbogen werden Wechselströme von verschiedener Frequenz (100 bis 50000 Per.) überlagert und die entsprechenden Schwingungen der Flächenhelle des positiven Kraters und Bogens mittels Photozelle gemessen. Die erhaltenen Werte lassen sich beim Krater quantitativ als Schwankungen des photoelektrisch wirksamen Teiles seiner „schwarzen" Strahlung darstellen, wobei die Temperaturschwankungen der Oberfläche aus Strahlung und Wärmeleituug bestimmt werden. Ihre relativ geringe Abnahme mit steigender Frequenz bedingt die Eignung des Kohlebogens zur Lichttelephonie.

I. Einleitung.

An einem mit pulsierendem Gleichstrom gespeisten, dadurch tönenden Kohlenlichtbogen sind relativ starke Schwingungen der Flächenhelle an Kratern und Bogen, die mit jenen des Stromes korrespondieren, bis zu sehr hohen Frequenzen nachweisbar. Sie wurden von H. Th. Simon* zuerst beobachtet und zum Zwecke der Lichttelephonie benutzt. Der Krater müßte also ebenso schnelle Temperaturschwingungen ausführen. Bei der Simonschen** Theorie der Lichtbogencharakteristiken wird dies auch vorausgesetzt. Wegen der vermutlich beträchtlichen Wärmekapazitäten der beteiligten Kraterpartien ist das aber nicht selbstverständlich, da z. B. bei der Verwendung von Glühlampen zur Lichttelephonie durch H. Thirring*** nur die allerfeinsten Fäden brauchbar und immer noch träger als der positive Lichtbogenkrater sind. Tatsächlich hat sich auch die Simonsche Theorie trotz weitreichender qualitativer Erfolge quantitativ nicht anpassen lassen, in welchem Falle die fragliche Wärmekapazität bestimmt gewesen wäre.

Wenn diese Lichtschwingungen wenigstens teilweise durch eine Temperaturstrahlung, sei es auch eine selektive, hervorgerufen werden, so muß sich die Wärmekapazität der leuchtenden Teile in dem Sinne bemerkbar machen, daß die Lichtschwingungen c. p. mit wachsender

* Phys. ZS. **2**, 253, 1901.
** Ebenda **6**, 297, 1905; **7**, 433, 1906.
*** Ebenda **19**, 67, 1920.

Frequenz abnehmen. Wenn diese hierbei nicht asymptotisch auf Null sinken, steht Lumineszenzstrahlung fest. Es sei hier vorweggenommen, daß die Lichtschwingungen der Krater nichts mit der Strahlung oder Absorption des Bogens zu tun haben.

Um diese Verhältnisse aufzuklären, wurden im vorliegenden einem Gleichstromlichtbogen sinusförmige Wechselströme von verschiedener Frequenz (100 bis 50 000 Per./sec) und gemessener Amplitude überlagert und die Größe der hierdurch verursachten Schwingungen der Flächenhelle, im folgenden kurz „Lichtvariationen", bestimmt. Die Amplitude der Wechselströme bleibt stets kleiner als der Gleichstrom. Dieser sowie die Bogenlänge wurden auch variiert.

Die erste qualitative Untersuchung durch W. Duddel* ergab, daß bis zu Frequenzen von 4300 Per. an Kratern und Bogen Lichtvariationen nachweisbar sind, und daß diese hierbei weniger als $^1/_{10000}$ sec hinter den erregenden Stromschwankungen zurückbleiben. Der Lichtbogen wurde auf einem zu seiner Achse parallelen Spalt abgebildet, hinter welchem eine photographische Platte niederfiel. Auf derselben Platte registrierte der Lichtzeiger eines Schleifenoszillographen die Stromschwankungen. Zeitlich folgt dann in diesem Zusammenhange die Simonsche Methode** der Lichttelephonie mit dem „sprechenden Flammenbogen". Dem Gleichstrom einer Scheinwerferbogenlampe werden mittels eines Transformators die Wechselströme eines besprochenen Mikrophons überlagert. Die entstehenden Lichtvariationen werden im Empfänger durch eine Selenzelle und ein Telephon hörbar gemacht. E. Ruhmer*** wiederholte diese Versuche mit verbesserten Selenzellen und stellte fest, daß die Lichtvariationen im Gegensatz zu einer Vermutung von F. Braun**** durch Steigern des Gleichstromes nicht vergrößert werden. Alle scheinen den Bogen allein für wirksam zu halten, doch teilt Ruhmer mit, daß Effektkohlen trotz des viel helleren Bogens nicht günstiger sind.

Kürzlich nahm K. Zickler† das Problem der Lichttelephonie mit dem Kohlenlichtbogen von neuem auf. Er stellte sich die Aufgabe, diese Übertragungsmethode so weit quantitativ zu untersuchen, daß eine Vorausberechnung der Anlage in jedem Falle möglich ist. Als Empfänger verwendet er eine gasgefüllte Kalium-Photozelle und wählt mit

* The Electrician **46**, 269, 1900.
** Phys. ZS. **2**, 253, 1901.
*** Elektrot. ZS. **39**, 859, 1902.
**** Wied. Ann. **65**, 358, 1898.
† Elektrot. und Maschinenb. 1928, S. 769 ff., Heft 29 und 30.

Rücksicht auf deren Empfindlichkeitsmaximum im Blau am Sender eine Bogenlampe mit Goerz-Beck-Kohlen, da deren Flächenhelle die einer normalen nicht nur im allgemeinen, sondern gerade im blauen Spektralgebiet um ein Vielfaches übertrifft. Am Empfänger und am Sender wird eine Verstärkung der Sprachströme mit Elektronenröhren vorgenommen.

Diese Arbeit erforderte die Kenntnis der Größe der Lichtvariationen und deren Abhängigkeit von der Stärke des überlagerten Wechselstromes. Die Messung wurde an der von dem Scheinwerfer ausgestrahlten Mischung von Krater- und Bogenlicht von Goerz-Beck-Kohlen bei 500 Per./sec mit der Empfangszelle vorgenommen. Die Amplituden der überlagerten Wechselströme wurden zwischen $^1/_2$ % bis nahe 100 % des Lichtbogenstromes variiert und in dem ganzen Bereich nahezu Proportionalität mit dem Effektivwert der Lichtvariationen gefunden. Dieser verhält sich zur mittleren Flächenhelle fast wie der Wechselstrom zum Gleichstrom. Zickler fand weiter, daß der Quotient aus der Amplitude der im Lichtbogen frei werdenden Leistung um ihren Mittelwert und dem letzteren mit dem Analogen der Lichter noch besser übereinstimmt. Auf die Gesamtstrahlung bezogen, würde das bedeuten, daß sich die Wärmekapazität bei 500 Per./sec noch nicht bemerkbar macht oder reine Lumineszenzstrahlung vorläge. Dieses Resultat erwies sich im vorliegenden nur als zufällig gerade bei 500 Per. und einer passenden Mischung von Krater- und Bogenlicht vorhanden und auch nur für den photoelektrisch wirksamen Teil der Gesamtstrahlung gültig, der, wofern es sich um „schwarze" Strahlung handelt, relativ stärker als diese variiert, da seine Wellenlänge kleiner als die des Strahlungsmaximums ist. Trotzdem erschienen die Lichtvariationen unerwartet groß, und das gab die Veranlassung zu vorliegender Untersuchung.

Außerdem gibt die Kurve der Frequenzabhängigkeit der Lichtvariationen ein Bild von der Klangtreue, die sich bei der Lichttelephonie mit dem Kohlenbogen erzielen läßt, und sollte auch deshalb ermittelt werden.

Dieser zweite Gesichtspunkt hatte zur Folge, daß die Messungen in gewisser Richtung mehr spezialisiert wurden, als es dem obengenannten allgemeinen Problem entsprach:

1. Es wurde nur mit einer Kaliumzelle gemessen, also nur ein schmaler Spektralbereich im Blau untersucht.

2. Es wurde der Bogenlampe mit Goerz-Kohlen, System Beck, also ausgesprochenen Effektkohlen ein besonders breiter Raum in der Untersuchung eingeräumt.

3. Die negativen Krater blieben unberücksichtigt.

Bezüglich des Punktes 1, also über die spektrale Verteilung der Lichtvariationen, liegen nur ganz wenige Angaben vor. Sie soll einer zweiten Untersuchung vorbehalten sein. E. Ruhmer* stellte fest, daß sich die Lichtvariationen des tönenden Lichtbogens vornehmlich auf das kurzwellige, photographisch wirksame Licht beschränken, und daß man zur Lichttelephonie Selenzellen von möglichst hoher Blauempfindlichkeit verwenden solle. Hierzu muß bemerkt werden, daß die Selenzellen, trotz ihrer höheren Empfindlichkeit im Rot, im Blau viel weniger träge sind und daher auf Variationen besser ansprechen. Ein ähnliches Resultat ergab sich auch bei einem Lichttelephonieversuch von Zickler mit Goerz-Beck-Kohlen und Empfang mit einer Thirringschen Selenzelle, deren spektrale Empfindlichkeit gegenüber Lichtvariationen nachweislich nicht sehr veränderlich ist. Ein blaues Filter schwächte den Empfang kaum, ein grünes beträchtlich und ein hellrotes schnitt ihn ganz ab. Alles dies ließe sich nicht mit einer schwarzen Temperaturstrahlung des Kraters in Einklang bringen, doch dürfte in beiden Fällen durch die optische Anordnung fast nur das Licht der Bogen zur Geltung gelangt sein. Es scheint nämlich ein im direkten Licht der Lampe rasch bewegter glänzender Gegenstand auch durch ein rotes Filter schwache Lichtvariationen anzuzeigen.

II. Versuchsanordnung.

1. Erzeugung der Lichtvariationen im Bogen. Es wird dem Gleichstrom des Lichtbogens ein möglichst sinusförmiger Wechselstrom von veränderlicher Frequenz überlagert. Die Intensität beider Ströme soll getrennt abgelesen werden. Die Erzeugung der Wechselströme erfolgt in einem Röhrengenerator (Fig. 1). Der Lichtbogen B wird aus einer Akkumulatorenbatterie von 60 Zellen über den Regulierwiderstand R und ein Drehspulamperemeter G gespeist. Die Überlagerung der Wechselströme erfolgt nach der von W. Duddel** angegebenen Schaltung. Der Ausgangstransformater AT des Tongenerators schließt seinen Stromkreis über den Blockkondensator K und den Lichtbogen B. In diesem Kreis liegt ein Thermoamperemeter von Weston W, das bis 10^7 Per./sec den Effektivwert des überlagerten Stromes zu messen gestattet. Es besteht aus einem Thermokreuz mit Drehspulinstrument. Der Meßbereich ist 1 bis 5 Amp. Die Drosselspule D verhindert das Abfließen des Wechselstromes durch die Akkumulatorenbatterie. Hiervon konnte man sich beim Abreißen des

* Ann. d. Phys. **5**, 803, 1901.
** l. c.

Lichtbogens überzeugen, wo trotz erhöhter Klemmenspannung auch bei tiefen Frequenzen kein merklicher Strom abgelesen wurde. Der Blockkondensator K betrug im Maximum 208 μF und war in Stufen von 10 μF abschaltbar. Bei hohen Frequenzen wurde er bis auf wenige zehntel μF herabgesetzt. Diese Veränderlichkeit diente im Verein mit der Streuselbstinduktion des Ausgangstransformators zur Abstimmung des Lichtbogenkreises auf Resonanz. Unter 1500 Per. hatte der Kondensator maximale

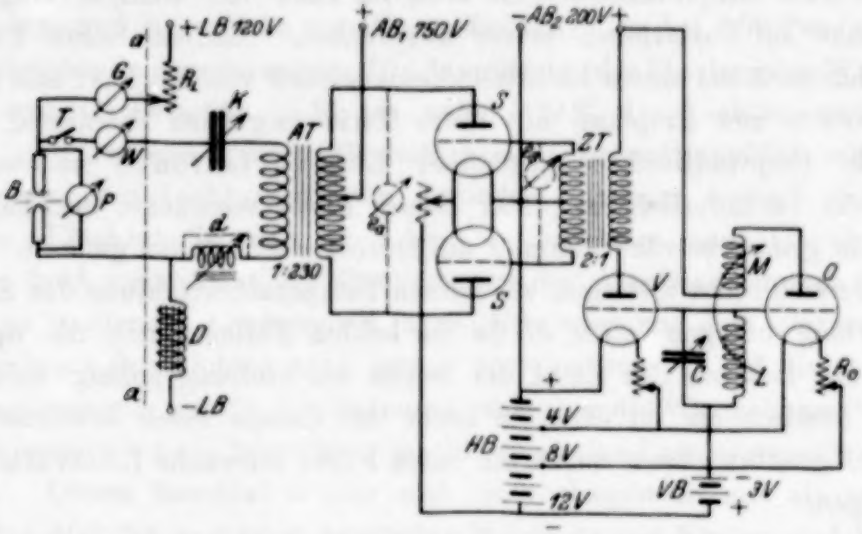


Fig. 1. Tonfrequenzgenerator zur Überlagerung des Wechselstroms.

Größe, und es wurde mit der Spule d abgestimmt, die einen verschiebbaren Eisenkern besitzt und fallweise entfernt wurde. Durch diese Abstimmung wird die größte Leistung aus den Röhren herausgeholt und bei eventueller Übersteuerung das Austreten von Oberwellen in den Lichtbogenkreis möglichst unterdrückt.

Der Tonfrequenzgenerator besteht aus einem Oszillatorrohr O mit Gitterschwingkreis, bestehend aus Präzisionskondensatoren und Spulen L, C und induktiver Rückkopplung M, welches die Gitterwechselspannung für die Vorverstärkerröhre V des Kraftverstärkers erzeugt. Die Frequenz des erzeugten Wechselstromes wird aus den Daten des Gitterschwingkreises berechnet: $f_0 = \dfrac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$, wobei L und C die Maßzahlen der entsprechend bezeichneten Größen sind. Eine einfache Rechnung ergibt, daß die Abweichung δf der tatsächlich auftretenden Frequenz f von f_0 bestimmt ist durch

$$\frac{1}{f^2} - \frac{1}{f_0^2} = 4\pi^2 \frac{RC\varrho}{R_i}, \qquad \frac{\delta f}{f} \doteq \frac{1}{2}\frac{R}{R_i}\frac{\varrho}{L},$$

wobei $\mathfrak{L}$ die Selbstinduktion der Rückkopplungsspule, R der Widerstand im Schwingkreis und R_i der innere Widerstand der Röhre ist. Die Rückkopplungsspule soll also möglichst klein sein. Der Fehler erreichte in wenigen Fällen 2 %, meist ist er viel kleiner. Die Rückkopplung wurde so klein wie möglich gewählt, damit der Anodenstrom des Oszillatorrohres die gekrümmten Teile der Kennlinie nicht überschreitet. Da diese die Amplitude der Schwingung bestimmen, läßt sich das nicht ganz vermeiden, doch kommen bei der gewählten Gitterschwingkreisschaltung die hierdurch verursachten Oberwellen des Anodenstromes am Gitter der Vorverstärkerröhre kaum zur Geltung. Diese hat über den Zwischentransformator ZT die Gitterspannung auf die um die Mitte ihrer Charakteristik arbeitenden, in Gegentakt geschalteten, Senderöhren S, S' zu übertragen. Der Grad der Aussteuerung kann an dem elektrostatischen Voltmeter e ersehen werden. Da die Senderöhren teilweise mit positiven Gitterspannungen arbeiten, muß der Vorverstärker eine nennenswerte Leistung aufweisen. Die beiden Senderöhren des Kraftverstärkers S, S' (Telefunken RS 59) können mit ihrem Sättigungsstrom von je 100 mA bei einer Anodenspannung von 750 Volt je 15 Watt an den Ausgangstransformator abgeben. Dieser hat zwecks richtiger Anpassung an den Widerstand des Sekundärkreises mehrere Übersetzungsverhältnisse. Meist wurde eines von 230 : 1 angewandt, das den Grenzwiderstand der Röhren an einen äußeren Widerstand von $^1/_2$ Ohm anpaßt. Man erreicht bei größter Aussteuerung der Röhren im Lichtbogenkreis einen Strom von 7 Amp. effektiv, doch wurden nie mehr wie 5 Amp. genommen, um Übersteuerung und dadurch Oberwellen zu vermeiden. Aus dem gleichen Grunde wurde der Strom mit der Heizung der Oszillatorröhre geregelt, die weiteren Röhren bleiben stets voll geheizt. Die richtige Wahl des Übersetzungsverhältnisses bzw. die Abstimmung des Lichtbogenkreises erkennt man schärfer noch als am Amperemeter an der Anodenwechselspannung der Senderöhren, die an dem Elektrometer e_a abgelesen wird und hier 1000 Volt effektiv nicht übersteigen durfte.

Die ganze Apparatur zur Überlagerung der Tonfrequenzströme (in Fig. 1 rechts von der Linie $a \ldots a$) befand sich in einem benachbarten Raume. Von dort führten nur drei Drähte zu Bogenlampe und Meßinstrumenten, die im gleichen Raume standen wie die Meßanordnung für die Lichtvariationen. Alle Wechselstrom führenden Teile waren bifilar geführt. Trotzdem reichte selbst bei 50 000 Per. ihre Kapazität nicht hin, um die Ablesung des Lichtbogenstromes merklich zu fälschen.

2. Die Messung der Lichtvariationen. Die zu untersuchende Flächenhelle besteht aus einem konstanten Teil, kurz „Gleichlicht“,

und einem überlagerten veränderlichen Teil, kurz „Lichtvariation oder Lichtschwankung“, ebenso der Strom im Bogen. Der erste ist dadurch definiert, daß der zeitliche Mittelwert des zweiten verschwinden soll, ist also der Mittelwert. Der überlagerte Wechselstrom war gegenüber dem Gleichstrom klein und war sinusförmig, daher darf man das gleiche für die Lichtschwankungen erwarten. Anderenfalls ist die Amplitude der Grundwelle ihrer Fourierschen Zerlegung das gesuchte Maß, da bei der approximativen quantitativen Behandlung ohnedies nur lineare Ansätze verwendet werden sollen, die das Auftreten von Oberwellen nicht darstellen können, und weil diese Grundwelle auch das Maß für die Intensität der lichttelephonischen Übertragung des sinusförmig gesendeten Tones darstellt, da die zugefügten Oberwellen seine Hörbarkeit innerhalb eines Tongemisches eher herabsetzen als steigern.

Die stets vorhandenen kleinen unregelmäßigen Veränderungen im Lichtbogen erschweren einen Meßvorgang, wie etwa das Abgleichen eines Photometers, wesentlich. Die Anordnung sollte daher eine direkte Zeigerablesung der Größe der Lichtvariation und des Gleichlichtes erlauben, damit zusammengehörige Werte dieser Größen in einem ruhigen normalen Moment abgelesen werden können. Außerdem sollte die Empfindlichkeit mit wachsender Frequenz nicht sehr fallen. Außer den erwähnten langsamen Störungen kommen besonders beim Effektlichtbogen auch schnellere unregelmäßige Pulsationen vor, die sich im Lichttelephonieempfänger als Brodeln bemerkbar machen und hauptsächlich ein Gemisch tiefer Frequenzen repräsentieren. Ist die Anordnung für diese empfindlicher als für hohe, so wird die Messung bei letzteren, wo die Lichtvariationen ohnedies schwächer sind, vereitelt.

Aus diesem Grunde scheidet die Verwendung von Selenzellen aus, deren Empfindlichkeit für Lichtvariationen von 200 Per. aufwärts etwa der Frequenz verkehrt proportional ist, und die außerdem von dem Gleichlicht abhängt, das auf die Zelle fällt, zumindest schon durch die hierdurch bedingte Veränderung des inneren Widerstandes.

Eine photoelektrische Zelle ohne Gasfüllung entspricht allen Anforderungen. Hierdurch ist eine Beschränkung auf einen schmalen Spektralbereich ausgesprochen. Wenn man stets im Bereich des Sättigungsstromes bleibt, sind die durch die Lichtvariationen ausgelösten Wechselströme unabhängig vom Spannungsabfall des Kopplungswiderstandes im Zellenkreis und somit auch vom Gleichlicht. Das vereinfacht den Meßvorgang sehr. Da die Zelle in dem in Betracht kommenden Frequenzbereich (100 bis 50000 Per.) trägheitslos reagiert, ist eine Frequenz-

abhängigkeit der Empfindlichkeit nur durch die nachfolgende unerläßliche Verstärkeranordnung bedingt. Sie liegt hauptsächlich in der unvermeidlichen Kapazität der Zelle und der anhängenden Teile, welche einen frequenzabhängigen Nebenschluß zu dem Kopplungswiderstand des Zellenstromkreises verursacht, so daß auch bei gleichen Photowechselströmen die an das Gitter der ersten Verstärkerröhre gelangende Wechselspannung mit steigender Frequenz fällt. Aus diesem Grunde sind alle Anordnungen mit Photozelle und Verstärkern praktisch auch träge, ein Umstand, der bei der Bildtelegraphie besonders schwerwiegend ist, aber auch die Klangfarbe des Lichttelephonieempfängers beeinträchtigt. Doch hat man es in der Hand, diese Frequenzabhängigkeit unter bedeutendem Verlust an Empfindlichkeit für kleine Frequenzen durch Verringern des Kopplungswiderstandes beliebig herabzusetzen. Die erwähnte Frequenzabhängigkeit muß empirisch bestimmt werden, kann aber, sobald die schädliche Kapazität aus der erhaltenen Kurve ermittelt wurde, auf einen weiteren Frequenzbereich extrapoliert werden.

Die den Lichtvariationen entsprechenden Wechselströme der Zelle werden nach einstufiger Verstärkung mit einem empfindlichen Röhrenvoltmeter gemessen, das eine direkte Zeigerablesung des Effektivwertes der Lichtvariationen gestattet. Dieser unterscheidet sich aber nur durch kleine Glieder höherer Ordnung von jenem der Grundwelle der Lichtvariationen; es wird also praktisch diese gemessen, und alle späteren Angaben beziehen sich auf ihren Scheitelwert. Ein Thermokreuz würde zwecks Anpassung an den inneren Widerstand der Röhre und wegen des Anodengleichstromes einen Ausgangstransformator erfordern, der eine weitere Frequenzabhängigkeit der Empfindlichkeit verursachen würde.

Zur Messung der Lichtvariationen käme sonst noch z. B. eine stroboskopische Methode, eventuell im Verein mit einem Spektralphotometer oder einer Thermosäule, in Betracht. Sie ist jedoch mit Rücksicht auf die nötige Umfangsgeschwindigkeit in dem Frequenzbereich sehr beschränkt. Wegen der Veränderlichkeit des Lichtbogens und der Kleinheit der bei hohen Frequenzen erzielbaren Lichtschwingungen wäre eine Messung mit konstanter Vergleichslichtquelle unmöglich. Es käme nur ein Vergleich der Extreme der Flächenhelle untereinander oder mit dem Lichtmittel in Frage. Die direkte photographische Registrierung nach der Methode von Duddel oder mit rotierendem Spiegel und nachfolgender Dichtemessung ist weniger empfindlich wie die photoelektrische Methode.

Die Meßanordnung ist in Fig. 2 dargestellt. Die lichtelektrische Zelle Z war eine Kalium-Vakuummaschenzelle aus Uviolglas, Typ UKV,

von O. Pressler in Leipzig. Die Anode ist hier ein feines Drahtnetz, das sich sehr nahe gegenüber der ebenen Kaliumfläche befindet, so daß der Sättigungsstrom schon bei etwa 20 Volt Anodenspannung erreicht wird. Die blanke Kaliumfläche ist von Kristalldendriten bedeckt und somit genügend rauh, um auch bei senkrechtem Lichteinfall den selektiven lichtelektrischen Effekt ausgeprägt zu zeigen. Nach einer von der Firma zur Verfügung gestellten spektralen Verteilungskurve hat die Empfindlichkeit bei 430 mμ ihr Maximum und ist bei 300 bzw. 550 mμ auf den

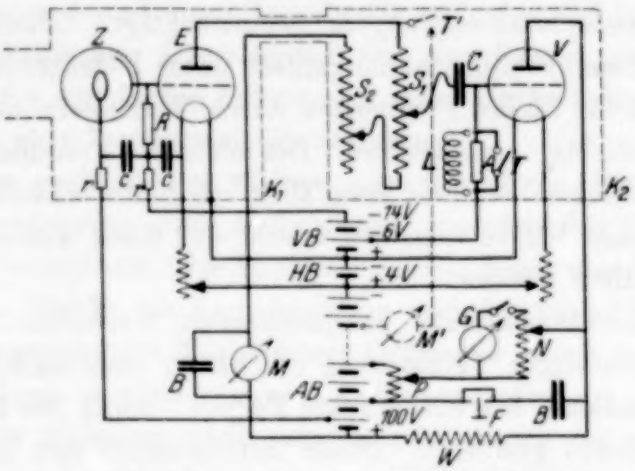


Fig. 2. Anordnung zur Messung von „Lichtvariation" und „Gleichlicht".

zehnten Teil hiervon gesunken. Die Betriebsspannung war 80 Volt. Zur Orientierung sei die Empfindlichkeit, bezogen auf photometrisch bestimmte Beleuchtungsstärken, angegeben:

$9 \cdot 10^{-10}$ Amp./Lux für Vakuumglühlampenlicht,

$16{,}5 \cdot 10^{-10}$ Amp./Lux für das Licht der Goerz-Beck-Bogenlampe.

Der Photostrom fließt über einen Kopplungswiderstand R. Dieser ist ein Loewe-„Vakuumwiderstand", ein Metallniederschlag auf Glas, der das Ohmsche Gesetz genau befolgt, von der Größe 578 000 Ohm. Größer darf er mit Rücksicht auf die Frequenzabhängigkeit nicht sein. Der Abfall im Kopplungswiderstand stellt die Gitterspannung für das Verstärkerrohr E dar.

Das durch den großen Kopplungswiderstand von den übrigen Leitern getrennte System aus Kathode der Photozelle, Verbindungsleitung und Gitter der Röhre ist gegen influenzierende elektrische Wechselfelder enorm empfindlich. Daher muß die genannte Anordnung in ein Blechkästchen K_1 eingeschlossen werden. Auch die Zuleitungen zu Zelle und Gitter sind daher durch Widerstände von 100 000 Ohm von der Außenwelt abgetrennt

und der Wechselstromkreis der Zelle innerhalb des Kästchens durch Kondensatoren cc von 1 μF geschlossen.

Der Anodenstrom des Verstärkerrohres E (Philips B 406) geht in einem Metallschlauch bifilar in den benachbarten Blechkasten K_2 des Röhrenvoltmeters. Hier durchfließt er den stufenweise anzapfbaren Kopplungswiderstand $S_1 S_2$ aus zwei Dekaden von 100 und 1000 Ohm aus Metallband auf Glimmer. Der Verstärkungsgrad der Anordnung erleidet hier keine Abhängigkeit von der Frequenz, da 11 000 Ohm gegenüber der Impedanz der Kapazitäten der anhängenden Teile in dem verwendeten Frequenzbereich stets klein bleiben. Der Anodenstrom gelangt dann über ein Milliamperemeter M zur Anodenbatterie. Durch die Abschirmung und die bifilare Leitungsführung war jede Beeinflussung durch den Wechselstromkreis des Lichtbogens vermieden, wovon man sich bei abgeblendetem Licht überzeugen konnte.

Die dynamische Kennlinie des Rohres E wird für die obige Schaltung aufgenommen. Aus dem Anodenstrom bei beleuchteter und dunkler Zelle folgt die Gitterspannungsdifferenz an E, somit der Photostrom, der ein Maß für das Gleichlicht ist. Es genügt, die Arbeitskennlinie im Arbeitspunkt, d. i. bei belichteter Zelle, durch ihre Tangente zu ersetzen. Die Steilheit in diesem Punkte mit dem Kopplungswiderstand $S_1 S_2$ multipliziert, gibt die Verstärkung an, mit der die vom Photostrom erzeugten Gitterspannungsvariationen auf das Röhrenvoltmeter übertragen werden. Um auch die vom Gleichlicht verursachte Gitterspannung auf das gleiche Maß zu beziehen, wird von dem an dem Milliamperemeter M abgelesenen Anodenstrom ein ideeller Ruhestrom abgezogen, den man erhält, wenn man den Schnittpunkt obengenannter Tangente mit der Ordinatenlinie des bei verdunkelter Zelle abgelesenen Stromes sucht. Diese Stromdifferenz ist das direkte Maß des Gleichlichtes. Multipliziert man sie mit dem jeweiligen Wert des Kopplungswiderstandes $S_1 S_2$, so erhält man eine Spannung, die sich zu den auf das Röhrenvoltmeter übertragenen Spannungsvariationen ebenso verhält wie das Gleichlicht zu der Lichtvariation von geringer Frequenz. Der Arbeitspunkt besaß bei verschiedenen Meßreihen etwas verschiedene Lagen; es müssen daher sämtliche Ablesungen auf eine bestimmte Steilheit reduziert werden, um miteinander vergleichbar zu sein.

Von einem je nach der Anzapfung veränderlichen Teil des Kopplungswiderstandes $S_1 S_2$ wird die durch die Lichtschwankungen hervorgerufene Wechselspannung über einen Blockkondensator C von 5000 cm dem Gitter des Richtverstärkerrohres V zugeführt, welches dieselbe an dem unteren Knie der Anodenstromkennlinie gleichrichtet. Über einen Ableitwiderstand

von 1 Megohm erhält das Gitter eine negative Vorspannung von 6 Volt, welche den Arbeitspunkt auf den Ort stärkster Krümmung der Kennlinie festlegt. Dieses Kopplungsglied C und A bedingt eine Benachteiligung niedriger Frequenzen. Dies erkennt man auf der experimentell ermittelten Frequenzabhängigkeitskurve (Fig. 3) unterhalb 200 Per./sec. Der Kondensator muß eine ausgezeichnete Isolation besitzen, wodurch seine Größe beschränkt ist.

Die Beziehung zwischen der angelegten zu messenden Wechselspannung und der abgelesenen Anodenstromerhöhung folgt aus der statischen Kennlinie des Rohres V (Telefunken RE 144), $J_a(\varepsilon_0 + \varepsilon)$. Sie wird bezüglich des Arbeitspunktes in eine Taylorsche Reihe entwickelt, von der aber nur die Glieder gerader Ordnung interessieren.

$$\tfrac{1}{2}\left(J_a(\varepsilon_0+\varepsilon)+J_a(\varepsilon_0-\varepsilon)\right)_{\mathrm{mA}} = J_a(\varepsilon_0) + 0{,}0348\,\varepsilon^2_{\mathrm{Volt}} - 0{,}000\,104\,3\,\varepsilon^4_{\mathrm{Volt}},$$

wobei ε die momentane Abweichung der Gitterspannung vom Arbeitspunkt ε_0 ist. Wenn ε sinusförmig variiert, so haben die ungeraden Potenzen davon den zeitlichen Mittelwert Null, die geraden bestimmen jedoch die Mittelwerte $\frac{1}{2}\bar{\varepsilon}^2$ bzw. $\frac{3}{8}\bar{\varepsilon}^4 \ldots$ Sonach folgt die mittlere Erhöhung des Anodenstromes:

$$\Delta J_a^{\mathrm{mA}} = 0{,}0174\,\bar{\varepsilon}^2_{\mathrm{Volt}} - 0{,}000\,039\,1\,\bar{\varepsilon}^4_{\mathrm{Volt}}. \qquad (1)$$

Sie wird mit einem Drehspulinstrument gemessen.

Umgekehrt folgt

$$\bar{\varepsilon}_{\mathrm{Volt}} \doteq 7{,}59\,\sqrt{\Delta J_a^{\mathrm{mA}}}\,(1 + 0{,}065\,\Delta J_a), \qquad (2)$$

die gesuchte Spannungsamplitude. Die Korrektur ergibt für die größte zulässige Amplitude von 6 Volt 4%, hierbei ist $\Delta J_a = 0{,}58$ mA. Da das Glied vierter Ordnung in (1) klein gegenüber dem quadratischen ist, mißt das Röhrenvoltmeter auch bei nicht sinusförmigen Spannungskurven mit großer Annäherung den Effektivwert desto genauer, je kleiner man die Amplituden wählt. Dies läßt sich durch Anzapfen des Kopplungswiderstandes $S_1 S_2$ erreichen. Die Formel gibt also stets den $\sqrt{2}$fachen Effektivwert an.

Der Punkt größter Krümmung bedingt zwar die höchste Empfindlichkeit, jedoch auch einen verhältnismäßig großen Ruhestrom. Dieser verhindert die Anwendung eines sehr empfindlichen Instruments zur Messung der Anodenstromerhöhung. Er wird durch eine Brückenschaltung vom Galvanometer G ferngehalten, welche hingegen jede Anodenstromänderung fast ungeschwächt über das Galvanometer führt.

Man läßt den Anodenstrom des Richtverstärkers über den großen Widerstand W von 8000 Ohm zur Anodenbatterie abfließen. Das mit

einem Nebenschluß versehene Galvanometer G liegt einerseits an der Anode, andererseits an jenem Punkte der Anodenbatterie, welcher dasselbe Potential besitzt. Er wird an einem Potentiometer aufgesucht, das eine oder zwei Zellen überbrückt. Ändert sich nun der Anodenstrom zufolge der angelegten Wechselspannung um ΔJ_a, so verzweigt sich ΔJ_a über das Galvanometer und den Widerstand W. Dieser Umstand sowie der, daß durch den Widerstand des Galvanometers und der zwei Potentiometerteile R_g die tatsächliche Anodenstromänderung kleiner wird als die aus der statischen Kennlinie berechnete, werden bei der Auswertung berücksichtigt:

$$\Delta J_g = \frac{\Delta J_a}{1 + R_g\left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{W}\right)}, \tag{3}$$

R_i ist der innere Widerstand der Röhre im Arbeitspunkt 27 000 Ohm. Durch den Blockkondensator B von 10 μF wird für die Anodenstromvariationen eine freie Bahn parallel zu G und W geschaffen, so daß sie längs der statischen Kennlinie verlaufen und die obige Ableitung von ΔJ_a gültig bleibt. Aus dem gleichen Grunde ist auch das Milliamperemeter M überbrückt.

Die Galvanometerstromänderung ΔJ_g liefert also nach (2) und (3) mit größter Annäherung den Scheitelwert der Grundwelle der Gitterwechselspannung von V, und nach Korrektion der Frequenzabhängigkeit der Verstärkung, die weiter unten erörtert wird, stellt sie ein Maß der Lichtvariation in demselben Maßstab wie das aus dem Anodenstrom von E ermittelte Gleichlicht dar. Somit sind die relativen Flächenhelligkeitsamplituden festgelegt, was das Ziel der Messung war.

Kurz nach dem Anheizen der Röhren ändert sich die Ruhelage des Galvanometers, bleibt jedoch 10 Minuten später völlig konstant. Doch wurde nie unterlassen, die Ruhelage vor und nach jeder Ablesung festzustellen. Dies geschieht entweder durch Kurzschließen des Ableitwiderstandes A mit dem Taster T oder durch Abschalten des Wechselstromes im Lichtbogen. Bei dunkler Zelle hat das Kurzschließen von A keinen Einfluß auf das Galvanometer; die Isolation des Kondensators und das Vakuum der Röhre V sind also einwandfrei. Die zweite Methode ist nur bei sehr schwachen Lichtvariationen erforderlich, da bei der hier nötigen Empfindlichkeit des Galvanometers die ständigen Störgeräusche, „das Brodeln" des Lichtbogens, bereits eine Abweichung von der Ruhelage bedingen. Diese neue Lage wird als Nullstellung für den noch überlagerten Lichtvariationsausschlag benutzt, weil der quadratische Mittelwert der Summe

einer gegebenen Sinusschwingung und einer unendlichen Reihe nichtsynchroner Schwingungen gleich der Summe der Effektivwertquadrate beider Teile ist, die Ausschläge sich also einfach addieren.

Diese Anordnung zeichnet sich durch eine nennenswerte Empfindlichkeit aus, 0,1 Volt eff. kann noch gemessen werden. Diese ist überhaupt nur dadurch begrenzt, daß die Ruhelage eines empfindlicheren Galvanometers als des angewendeten (10^{-6} Amp. = 8,44 Teilstr.) durch die Veränderlichkeit der Batterien zu inkonstant wäre. Übrigens ist schon bei dieser Empfindlichkeit die Anwendung von Akkumulatoren für die Anodenspannungen unerläßlich.

Um eine von allen Zwischenwerten unabhängige Probe für die Richtigkeit der Eichung zu gewinnen und die Meßanordnung vor jeder Meßreihe zu prüfen, wurde bei nicht tönendem Lichtbogen dessen Licht mit der in Fig. 5 bzw. 6 mit S bezeichneten Lochscheibe intermittierend gemacht. Die Beleuchtung der Zelle schwankt dann zwischen den Werten 0 und 100 % des Gleichlichtes. Licht und Schattendauer sind möglichst gleich lang, und die Schlitze schneiden den Lichtkegel an einem Querschnitt von der Größe, daß der Beleuchtungsverlauf möglichst sinusförmig ist. Das Milliamperemeter M zeigt dann das halbe Gleichlicht an, und die in angegebener Weise berechnete relative Lichtvariation muß 50 % betragen, d. h.

$$\frac{\text{Scheitelwert der Lichtvariation}}{\text{Gleichlicht}} = 0{,}5.$$

Diese Prüfung erfolgt bei einer so niedrigen Periodenzahl (500 Per.), daß dabei die Frequenzabhängigkeit der Verstärkung vernachlässigt werden darf.

Es sind noch zwei Korrekturen an diesem Resultat vorzunehmen. Zunächst ist wegen der Krümmung der Arbeitskennlinie der ideelle Ruhestrom höher. Auf den Effektivwert der Gitterspannung an V hat die Krümmung einen verschwindend kleinen Einfluß. Sonach wird der Scheitelfaktor der durch eine gleichförmige Abdeckung bzw. Aufhellung eines Kreisquerschnitts mit einer geraden Kante entstandenen Lichtkurve durch Berechnen ihres Effektivwertes bestimmt:

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{1 - 1{,}254\,a}},$$

$$\text{wobei } a = \frac{\text{Radius des Lichtkegels}}{\text{Schlitzbreite}}.$$

Hier war $\sigma = \frac{1}{0{,}858}$, und der am Rohrvoltmeter abgelesene Wert wird durch Multiplikation mit $\sigma/\sqrt{2}$ auf eine Sinuskurve gleicher Amplitude

reduziert. Für die in dieser Weise reduzierten relativen Lichtschwankungen ergab sich stets nur eine geringe Abweichung von 0,5, welche man auf die Unsicherheit der Bestimmung des Scheitelfaktors zurückführen muß.

Bei hohen Frequenzen, etwa von 10000 Per./sec aufwärts, sind die Lichtvariationen an sich, und auch wegen kleinerer verfügbarer Wechselströme, geringer. Außerdem sinkt die Empfindlichkeit der Verstärkeranordnung. Die Differenz aus dem Gesamtausschlag und dem veränderlichen, durch das Brodeln bewirkten, wird dann zu klein. Man muß also zunächst die Benachteiligung der hohen Frequenzen im Verstärker durch Herabsetzen des Kopplungswiderstandes (auf 92700 Ohm) beheben und dann noch durch Verkleinern des Kopplungskondensators zum Richtverstärker V (von 5000 auf 500 cm) oder Verkleinern des Ableitwiderstandes die Übertragung tiefer Frequenzen (Brodeln) erschweren. Beide Maßnahmen genügen völlig, um die Lichtschwingungen bis 50000 Per. ungestört zu verfolgen. Nur ist wegen des kleinen Kopplungswiderstandes die Empfindlichkeit viel kleiner. Da mit Rücksicht auf ihre Frequenzabhängigkeit eine weitere Verstärkung vermieden werden mußte, wurde für das Gleichrichterrohr V die Audionschaltung gewählt, die c. p. etwa 100 mal größere Anodenstromänderungen liefert, also 10 mal kleinere Wechselspannungen zu messen gestattet. Die Anodenstromänderungen des Rohres E, welche das Gleichlicht bestimmen, mußten, um die Verwendung eines empfindlicheren Instruments zu ermöglichen, ebenfalls nach der angegebenen Brückenschaltung gemessen werden. Die durch Berechnung aus der Gitterstromcharakteristik ermittelten Angaben wiesen gegenüber der oben angeführten Probe mit der Lochscheibe größere Abweichungen auf, so daß letztere hier als Eichung herangezogen wurde. Der quadratische Zusammenhang war jedoch auch hier bis zu 0,2 Volt Amplitude erfüllt. Da diese Eichung bei 500 Per. erfolgte, mußte die Benachteiligung tiefer Frequenzen hierbei durch Vergrößern von C vorübergehend aufgehoben werden. Der durch die fließenden Gitterströme dargestellte „innere Gitterwiderstand“, der hier etwa 100000 Ohm repräsentiert und mit wachsender Spannungsamplitude stark fällt, liegt hier zum Ableitwiderstand A parallel, wodurch tiefe Frequenzen stark abgeschwächt werden. Die positive Vorspannung wird dem Gitter durch ein in den Blechkasten eingeschlossenes Westonnormalelement über einen Widerstand von 0,5 Megohm erteilt, wodurch der Gitterstrom auf 10^{-6} Amp. festgelegt war. Die Ruhelage dieser Audionschaltung ist nicht sehr konstant.

Auch der einfache Ersatz des Ableitwiderstandes des Richtverstärkerrohres *V* durch eine Selbstinduktion von 0,1 Henry bewirkt eine ausreichende Störbefreiung. Diese Anordnung erfordert jedoch für jede Frequenz die Berechnung der Verstärkungszahl und kann nicht direkt mit der Lochscheibe bei 500 Per. geeicht werden. Aus dem gleichen Grunde scheiden alle Schaltungen mit Resonanzanordnung aus, da hier die Berechnung der Verstärkungszahl von den unsicheren Dämpfungsverhältnissen abhängt und eine direkte Eichung oberhalb 10000 Per. technisch schwierig ist.

3. Die Frequenzkurve der Meßanordnung. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Meßanordnung (Fig. 2) von der Frequenz der Lichtvariation wurde mit der in Fig. 5 dargestellten Anordnung in dem Bereich von 100 bis 10000 Per./sec gemessen.

In dem Brennpunkt der Linse *L* wird der die Zelle treffende Lichtkegel von dem Schlitzkranz einer rotierenden Lochscheibe geschnitten. Das Diaphragma *D* hält Nebenlicht fern. Die Scheibe besitzt zwei Schlitzkränze von 300 bzw. 75 Öffnungen und kann mit einer maximalen Drehzahl von 2000 Umdrehungen/min angetrieben werden. Sie befindet sich direkt auf der Welle eines in weitem Bereich regelbaren Nebenschlußmotors. Man erhält so regelmäßige Unterbrechungen des Lichtstromes in dem Frequenzbereich 300 bis 10000 bzw. 75 bis 2500 Per./sec.

Die Schlitze sind im ersten Fall sehr schmal, außerdem gerät die Scheibe bei hohen Drehzahlen in axiale Vibrationen, so daß sie den Lichtkegel nicht immer im Brennfleck schneidet. Deshalb muß der Brennfleck kleiner als die Schlitz- bzw. Stegbreite und der Lichtkegel senkrecht zur Schlitzrichtung schmal sein, damit auch noch bei Schwingungen der Scheibe das Licht völlig unterbrochen bzw. durchgelassen wird, d. h. die Lichtamplituden verläßlich konstant sind. Verkleinern des Brennfleckes kann bei gegebener relativer Öffnung durch Entfernen der Lichtquelle erreicht werden. Der schmale Querschnitt des Lichtkegels wird durch eine schmale rechteckige Blende *O* an der Linse bewirkt. Beide Maßnahmen vermindern den verfügbaren intermittierenden Lichtstrom sehr. Es mußte also eine Lichtquelle von außerordentlich hoher Flächenhelle und möglichst starker kurzwelliger Strahlung, und zwar eine Goerz-Beck-Bogenlampe verwendet werden, wobei man freilich deren Veränderlichkeit in Kauf nehmen muß.

Trotzdem war der Lichtstrom noch so klein, daß für die Messung des Gleichlichtes wieder die Brückenschaltung notwendig war. Sie ist in Fig. 2 punktiert eingezeichnet. Diese Messung ist wegen der Ver-

änderlichkeit der Lichtquelle bei jeder Ablesung des Rohrvoltmeters vorzunehmen. Andererseits hat die Kleinheit des verwendeten Anodenstrombereiches den Vorteil, daß man von der Krümmung der Kennlinie absehen kann.

Bei verschiedenen Drehzahlen werden nun die durch die Scheibe verursachten Lichtschwingungen gemessen. Ihre Amplitude ist bei der gewählten Anordnung unter allen Umständen dem Gleichlicht proportional, und das Verhältnis y der abgelesenen Lichtschwankung zum Gleichlicht stellt daher ein Maß der Empfindlichkeit für Lichtvariationen der betreffenden Frequenz f dar. Da das Gleichlicht mit der idealen extrapolierten Empfindlichkeit für die Frequenz Null y_0 zur Messung gelangt, erhält man die abgelesenen Lichtvariationen durch Division mit $\varphi = y/y_0$ im richtigen Verhältnis zum Gleichlicht.

Das Absinken der Empfindlichkeit für hohe Frequenzen rührt ausschließlich von der Kapazität C von Zellenkathode, Verbindungsleitung und dynamischer Gitterkapazität der Röhre gegenüber allen übrigen Leitern her, welche einen Nebenschluß zu dem Kopplungswiderstand R bildet. Da der Sättigungsstrom der Zelle von der Klemmenspannung unabhängig ist, ist die Verminderung der Empfindlichkeit y bei der Frequenz f zu jener bei $f = 0$ gleich dem Verhältnis der Impedanz für f zum Kopplungswiderstand R:

$$\varphi = \frac{y}{y_0} = \frac{\frac{1}{\sqrt{R^2 + 4\pi^2 f^2 C^2}}}{R} = \frac{1}{\sqrt{1 + (2\pi f R C)^2}}. \qquad (4)$$

Nach tiefen Frequenzen zu nimmt die Empfindlichkeit wegen des Kopplungskondensators C' beim Rohrvoltmeter auch ab. Da aber er und der Ableitwiderstand A bekannt sind, folgt die Verminderung:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{2\pi f C' A}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{28{,}6}{f}\right)^2}}. \qquad (5)$$

Die Gleichung (4) wird nach der Methode der kleinsten Quadrate an die Versuchswerte y angepaßt. Dazu müssen aber diese bei tiefen Frequenzen nach Gleichung (5) durch Division mit ψ vom Einfluß des Kondensators C' befreit werden. Diese Anpassung liefert den Wert y_0, die Empfindlichkeit gegen statische Beleuchtungsänderungen und RC, und da R bekannt ist, die schädliche Kapazität C. Sie folgt aus zwei Meßreihen mit 29,9 bzw. 30,8 cm. In Fig. 3 sind die Versuchsresultate und

die an eine der Meßreihen angepaßte theoretische Kurve φ nach Gleichung (4) dargestellt, an welcher noch der Frequenzabfall nach tiefen Frequenzen nach Gleichung (5) berücksichtigt wurde. Sie stellt also das Produkt $\varphi\,\psi$ dar und wird weiterhin als Eichkurve für die Apparatur angenommen. Die angepaßte Kurve weicht von den Versuchswerten nicht merklich ab, wenn man die Größe der zufälligen Fehler, die man bei tiefen Frequenzen direkt als solche erkennt, in Betracht zieht, obwohl nur zwei Konstanten

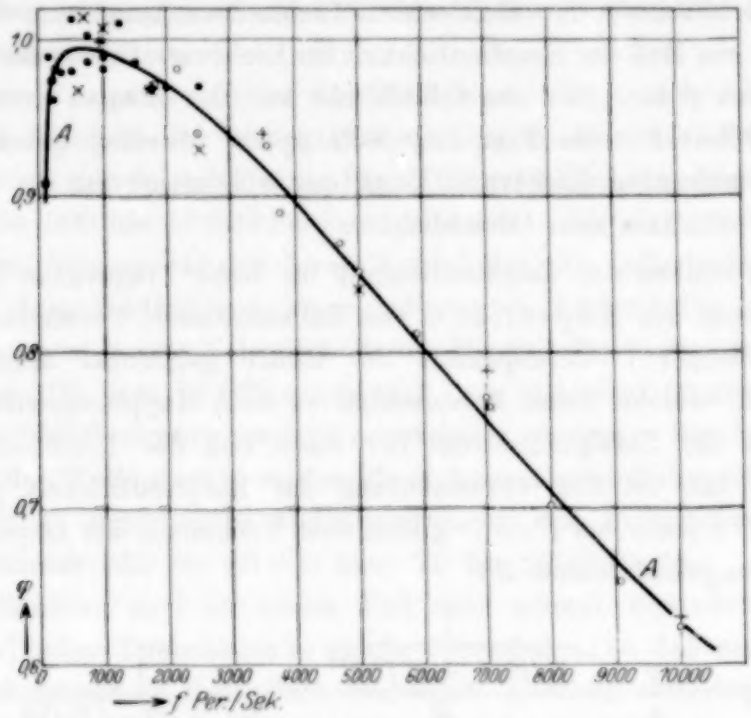


Fig. 3. Eichkurve der Meßanordnung.
φ relative Empfindlichkeit für Lichtvariationen der Frequenz f gegenüber jener für statische Lichtänderungen Meßreihe 1 +, 2 ◡, 3 ×, 4 ●. A ist an Reihe 2 angeglichen.

zur Anpassung verfügbar waren. Man darf daher annehmen, daß die genannte schädliche Kapazität die einzige Ursache der Empfindlichkeitsabnahme ist. Unter dieser Voraussetzung darf man die Frequenzkurve für noch höhere Frequenzen extrapolieren.

Dies ist in Fig. 4, Kurve A, dargestellt. Ferner kann man auch die Frequenzkurve der für hohe Frequenzen abgeänderten Anordnung (siehe S. 399) berechnen. Hier ist RC im Verhältnis der angewandten Kopplungswiderstände zu verkleinern. Dies zeigt Fig. 6, Kurve φ'. Die Benachteiligung tiefer Frequenzen, die hier absichtlich verstärkt wurde, läßt sich nach Gleichung (5) ebenfalls berechnen: $\psi' = \dfrac{1}{\sqrt{1+\left(\dfrac{3540}{f}\right)^2}}$. Dem-

nach stellt $\varphi' \psi'$ die anzuwendende Eichkurve, Fig. 4, Kurve *B*, der Anordnung für hohe Frequenzen dar. Eine direkte optische Eichung wäre, besonders auch wegen des großen erforderlichen intermittierenden Lichtstromes, oberhalb 10000 Per. kaum mehr möglich.

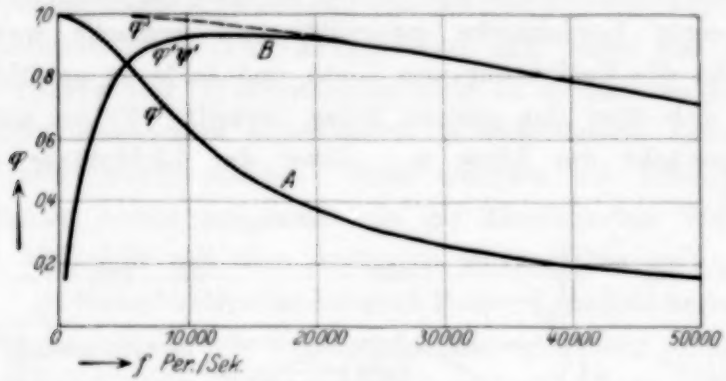


Fig. 4. Berechnete Eichkurven für hohe Frequenzen.

4. Die optische Anordnung ist in Fig. 5 mit den entsprechenden Dimensionen, jedoch nicht maßstäblich dargestellt. Es wurde zunächst die Flächenhelle des positiven Kraters durch den Bogen hindurch und jene des Bogens auf ihre Variationen untersucht. Zu diesem Zwecke wurde der Lichtbogen *B* mit der Quarzlinse *QL* von 11,5 cm Durchmesser und 38,5 cm Brennweite auf einem Schirm *D* abgebildet, der sich auf einem Tubus in gewisser Entfernung von der Photozelle befand. Die Vergrößerung war 2,87 fach. In dem Schirm befand sich eine kleine Öffnung, welche gegenüber dem Bilde des Lichtbogens klein genug war, um das Licht eines homogenen Teiles des Kraters und des Bogens durchzulassen. Der durchtretende Lichtstrom ist dann ein Maß für die Flächenhelle oder Leuchtdichte des auf die Öffnung abgebildeten Objektes und wird nachstehend aus ihm berechnet:

$$\Phi_{\text{Lumen}} = \frac{\pi}{4}\left(\frac{d}{x}\right)^2 f\, E_{\text{HK/cm}^2} \qquad (6)$$

E die gesuchte Leuchtdichte in HK/cm², d/x die relative Öffnung der Linse, f cm² die Fläche der Öffnung im bildauffangenden Schirm. Vor letzterer befindet sich der Schlitzkranz einer Lochscheibe, die zur Prüfung der Anordnung diente (siehe S. 398). Bei der Messung ist sie in Ruhe und stört den Strahlengang nicht.

Die Entfernung der Öffnung im Bildschirm von der Photozelle war so gewählt, daß der Lichtstrom sich gleichmäßig über den Kaliumbelag verteilt.

Sodann wurde auch die Gesamtlichtstärke der Bogenlampe von vorn und nach der Seite mit Anordnung Fig. 6 untersucht. Das Diaphragma bei der Linse ist hier jedoch rund und nicht rechteckig. Die Linse hat hier nur den Zweck, dem auf die Zelle fallenden Lichtbündel an einer Stelle einen kleinen Querschnitt zu erteilen, damit er auch eventuell mit einer Lochscheibe intermittierend gemacht werden kann. Wiederum ist die Entfernung von Linse und Zelle so gewählt, daß der Lichtstrom sich über den ganzen Belag verteilt. Er ist natürlich der Beleuchtungsstärke der Linse und daher der Lichtstärke der Lampe proportional.

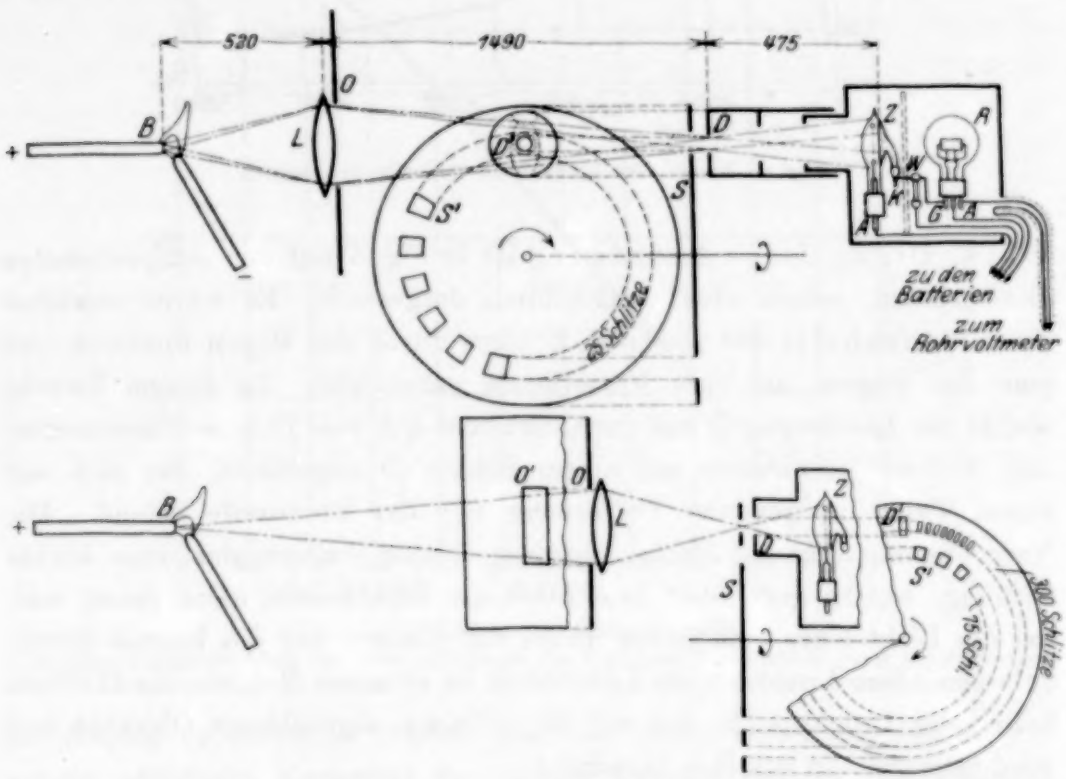


Fig. 5 und 6. Optische Anordnung zur Untersuchung der Flächenhelle bzw. zur Eichung der Apparatur und Untersuchung der Lichtstärke.

III. Meßergebnisse.

Untersucht wurde die Variation der Flächenhelle des positiven Kraters durch den Bogen hindurch aus der Achsenrichtung der Pluskohle beobachtet, und jene des Bogens allein unterhalb des Kraters aus der gleichen Richtung. Die positive Kohle war horizontal, und die negative schloß mit ihr in der Vertikalebene einen stumpfen Winkel ein. Diese Anordnung war durch die verwendete Goerz-Spiegellampe mit Handregulierung (ohne

Spiegel) gegeben und für die Beobachtung des positiven Kraters sehr günstig. Bei jeder Frequenz wurden zahlreiche Einzelmessungen mit verschiedenen überlagerten Wechselströmen von 1 bis 5 Amp. effektiv vorgenommen, während alle anderen Größen genau konstant gehalten waren.

Eine systematische Abweichung von der Proportionalität zwischen dem Effektivwert der Lichtvariationen und jenem des überlagerten Wechselstromes war im allgemeinen nicht zu beobachten (siehe S. 388). Nur der Reinkohlenbogen wird durch Wechselströme unter 1500 Per. beunruhigt und brennt instabil. Hier wachsen die Effektivwerte der Lichtvariationen etwas langsamer als die überlagerten Wechselströme. Dies hängt vielleicht mit dem Auftreten starker Oberwellen zusammen, während für die Grundwellen immer noch Proportionalität herrschen dürfte. Der Effektbogen, ebenso wie der Reinkohlenbogen über der angegebenen Frequenz, erleidet beim Tönen keine wahrnehmbare Veränderung. Das Gleichlicht bleibt beim Überlagern von Wechselströmen stets genau unverändert.

Im folgenden ist für jede Frequenz das Mittel aus den Quotienten von Lichtvariationen und Wechselstrom, also die Lichtvariationsamplitude, für 1 Amp. eff. überlagerten Wechselstrom angegeben. In dem irregulären Gebiet des Reinkohlenbogens wurde linear auf 2,5 Amp. eff. interpoliert und hierfür der Quotient angegeben, da auf unendlich kleine Lichtvariationen nicht verläßlich extrapoliert werden konnte. In dem untersuchten Bereich von 1 bis 5 Amp. eff. bewirkt die Abweichung von der Proportionalität bis zu 10 % Unterschied gegenüber dem so angegebenen Mittelwert.

Bei jeder Ablesung der Lichtvariation wurde auch das Gleichlicht notiert, da trotz konstanten Stromes und Klemmenspannung stets kleine Veränderungen stattfinden, vermutlich durch Schwankungen der chemischen Zusammensetzung des Dochtes oder bei Reinkohlen durch Veränderungen der Kraterform. Die Lichtvariation zeigt hierbei stets gleichsinnige Veränderungen wie das Gleichlicht. Die prozentuellen Änderungen der Lichtvariationen des Kraters von Goerz-Beck-Kohlen sind bei 1600 Per. etwa 2,7 mal so groß wie jene des Gleichlichtes. Doch sinkt dieses Verhältnis nach großen und kleinen Frequenzen bis unter 1. Die Lichtvariationen der Flamme verändern sich jedoch nahe proportional mit deren Gleichlicht. Wegen dieses Zusammenhanges ist bei jeder Frequenz auch der Mittelwert aller Gleichlichtablesungen angegeben. Im übrigen ist jener nicht genügend untersucht, um verläßliche Reduktionen auf einen einheitlichen Wert des Gleichlichtes zu erlauben.

Im folgenden sind alle Flächenhellen in einer willkürlichen Einheit angegeben. Die mittlere Flächenhelle, das Gleichlicht, des Reinkohlenkraters wurde 1 gesetzt.

Sodann wird das Verhältnis der Lichtvariationsamplitude zum Gleichlicht für einen überlagerten Wechselstrom, dessen Scheitelwert mit dem Lichtbogengleichstrom übereinstimmt, extrapoliert.

$$k = \frac{\dfrac{\text{Effektivwert der Lichtvariation}}{\text{Gleichlicht}}}{\dfrac{\text{Effektivwert des Wechselstromes}}{\text{Gleichstrom}}} \doteq \frac{\dfrac{\text{Lichtvariationsamplitude}}{\text{Gleichlicht}}}{\dfrac{\text{Wechselstromamplitude}}{\text{Gleichstrom}}}$$

Fig. 7a. Goerz-Beck-Kohlen (Normalstellung), 30 Amp., 30 Volt.

Fig. 7b. Reinkohlen, 11 Amp., 66 Volt.

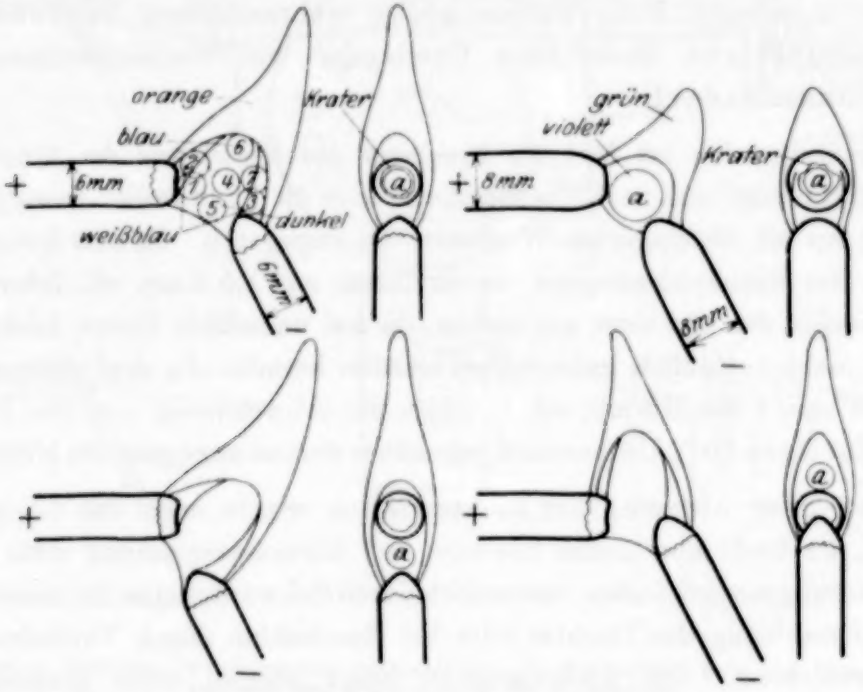


Fig. 7c. Goerz-Beck-Kohlen, 30 Amp., 30 Volt.

Fig. 7d. Goerz-Beck-Kohlen, 30 Amp., 30 Volt.

Die „relative Lichtvariation“ k ist also das Verhältnis von relativer Lichtschwankung zu relativer Stromschwankung. Es ist von den speziellen Verhältnissen verschiedener Lichtbogen weniger abhängig und wird auch von den erwähnten zufälligen Schwankungen weniger betroffen. Deren Einfluß entfällt ganz, wenn sie Lichtschwankung und Gleichlicht im gleichen Verhältnis betreffen, wie dies bei dem Bogen der Fall ist. Daher ist hier die Kurve der Versuchswerte glatter.

Untersucht wurde ein Reinkohlenbogen mit 8 mm starken Homogenkohlen (Gebr. Siemens A) bei 11 Amp. und 66 Volt Klemmenspannung, 8 mm Bogenlänge und etwa 5 mm Durchmesser des positiven Kraters. Fig. 7 b zeigt die Stellung der Kohlen und die auf Lichtvariationen untersuchten Orte des Kraters (*a*) und des Bogens (*a*). Letzterer wurde also von der Seite aus beobachtet, weil es nicht tunlich war, die negative Kohle so tief zu stellen, daß er von vorn untersucht werden konnte. Ferner wurde ein Effektbogen mit Goerzkohlen, System Beck, von 6 mm Durchmesser bei 30 Amp. und 30 Volt, 9 mm Bogenlänge und 4,5 mm Durchmesser des positiven Kraters untersucht. Die beobachteten Partien sind in Fig. 7 mit *a* bezeichnet. Die Kohlen sind hier mit einer ungewöhnlich hohen Stromdichte belastet und deshalb verkupfert. Einen großen Teil der positiven Kohle nimmt der Docht ein, die negative Kohle hat einen schwachen Docht. Die Flächenhelle des Kraters ist gegenüber Reinkohlen bedeutend erhöht, aber auch die Flamme (Bogen) erreicht im blauen Spektralgebiet, mit der Photozelle gemessen, $^1/_3$ von jener des Kraters. Zufolge ihrer großen Ausdehnung übersteigt ihre Lichtstärke jene des Kraters mehrfach. Das charakteristische Beckphänomen mit starker negativer Flamme, die die positive am Krater zusammendrängt, und die hiermit verbundene Steigerung des Anodenfalles trat bei dieser Stromstärke noch nicht auf. Die Erhöhung der Flächenhelle des Kraters wird durch einen Zusatz von schwer verdampfenden Metalloxyden bewirkt. Die Kohlen stammen von der Firma Conradty, Nürnberg.

Bei Beobachtung des Kraters durch den Bogen tritt sein kontinuierliches Spektrum besonders im Blau hinter dem starken Linienspektrum des Bogens zurück. Die meisten Linien sind stark verbreitert und zeigen Selbstumkehrung. Bei der vorgeschriebenen Stromdichte steigt die Klemmenspannung mit wachsendem Strome, und der Bogen brennt daher unter den verschiedensten Spannungs- und Stromverhältnissen sehr stabil. Wie alle Dochtkohlenbogen, hat er einen positiven Wechselstromwiderstand und zeigt daher in der angewendeten Duddelschaltung keine Selbsterregung von Schwingungen. Bei Reinkohlen ist dies unterhalb 1500 Per. der Fall und muß durch einen Zusatzwiderstand beseitigt werden, da sonst kleinere und konstante Wechselströme nicht erhalten werden können.

Neben der Flächenhelle wurde auch die Lichtstärke des Effektkohlenbogens auf ihre Variationen untersucht. Diese unterscheiden sich von denen der Flächenhelle nur dann, wenn die leuchtenden Teile mit der Leuchtdichte auch ihre Fläche ändern. Beim Krater dürfte dies nur bei sehr tiefen Frequenzen bemerkbar sein; die Volumenänderungen des

Bogens beim Tönen sind aber bekannt. Dementsprechend hat man bei tiefen Frequenzen für die relative Variation der Lichtstärke höhere Werte zu erwarten als bei der Flächenhelle. Bei hohen Frequenzen sind die Volumenänderungen geringer, weil die Rückwirkung der ausgestrahlten Schallwellen das Volumen konstant zu halten strebt. Die Versuchsergebnisse sind zum Vergleich neben der relativen Flächenhellevariation der Goerz-Beck-Lampe angeführt und bestätigen diesen Sachverhalt. Beobachtet wurde aus der Achsenrichtung der positiven Kohle „von vorn" und senkrecht dazu „von der Seite". Auch im ersten Fall tritt das Licht des Kraters gegen jenes der Flamme wegen ihrer großen Ausdehnung sehr zurück. Das Verhältnis der seitlichen Lichtstärke zu jener nach vorn beträgt 0,87.

1. Versuchsergebnisse: Flächenhelle.

Frequenz	Reinkohlen				Goerz-Beck-Kohlen			
	Krater		Bogen		Krater		Bogen	
	Gleichlicht	Lichtvariation für 1 Amp.	Gleichlicht	Lichtvariation für 1 Amp.	Gleichlicht	Lichtvariation für 1 Amp.	Gleichlicht	Lichtvariation für 1 Amp.
135	0,910	0,0823	—	—	—	—	0,699	0,0399
142	—	—	—	—	2,16	0,0779	—	—
191	0,943	0,0860	0,111	0,01625	2,09	0,0757	0,764	0,0456
254	—	—	0,109	0,01481	—	—	—	—
270	0,997	0,0889	—	—	2,15	0,0749	0,682	0,0386
381	0,944	0,0821	0,114	0,01344	2,04	0,0693	0,628	0,0377
563	0,936	0,0804	0,117	0,01260	2,11	0,0641	0,775	0,0413
796	0,950	0,0805	0,117	0,01192	2,15	0,0676	0,752	0,03805
1 127	0,940	0,0683	0,136	0,01178	2,20	0,0583	0,731	0,03535
1 593	0,990	0,0545	0,131	0,00873	2,20	0,0501	0,771	0,0307
2 252	1,290	0,0461	0,144	0,00789	2,18	0,0429	0,830	0,0274
3 185	1,110	0,0354	0,147	0,00754	2,35	0,0396	0,780	0,01977
4 510	0,943	0,0301	0,141	0,00727	2,46	0,0342	0,780	0,01508
6 500	0,889	0,0246	0,133	0,00525	2,51	0,0288	0,771	0,01218
9 190	0,970	0,0218	0,144	0,00543	2,00	0,0219	0,730	0,0103
11 270	1,120	0,0245	0,144	0,00545	1,95	0,0164	0,916	0,0127
15 930	—	0,01806	0,147	0,00512	2,01	0,0152	0,715	0,00715
16 790	—	0,01725	—	—	—	—	—	—
22 520	—	0,01670	0,128	0,00463	2,31	0,0201	0,650	0,0101
29 100	—	—	0,143	0,00297?	—	0,0—	—	—
7 130 *	0,967	0,0222			1,86	0,0178	0,620	0,00720
9 190	1,110	0,0224			2,02	0,0200	—	—
11 270	1,178	0,0221			2,25	0,0219	0,770	0,00786
15 930	1,150	0,0195			1,89	0,0145	0,805	0,00696
22 520	1,075	0,0163			1,94	0,0120	0,850	0,00673
29 100	1,117	0,01505			1,93	0,01058	0,752	0,00518
35 600	1,158	0,0126			1,98	0,01080	0,916	0,00540
50 400	0,917	0,00931			—	0,00815	—	0,00385

* Mit der Anordnung für hohe Frequenzen gemessen.

2. Relative Variationen der Flächenhelle (und Lichtstärke) k.

Frequenz	Reinkohlen		Goerz-Beck-Kohlen			
	Krater	Bogen	Krater	Bogen	Lichtstärke	
					von vorn	von der Seite
135	0,704	—	—	1,210	1,20	—
142	—	—	0,765	—	—	—
191	0,709	1,11	0,770	1,269	1,165	1,81
254	—	1,06	—	—	—	—
270	0,695	—	0,738	1,192	1,11	—
381	0,678	0,920	0,720	1,272	1,05	1,563
563	0,668	0,835	0,643	1,13	0,96	—
796	0,659	0,793	0,650	1,072	0,801	1,250
1 127	0,565	0,681	0,571	1,025	0,670	—
1 593	0,428	0,520	0,482	0,850	0,472	0,896
2 252	0,348	0,126	0,401	0,761	0,404	—
3 185	0,272	0,100	0,357	0,538	0,355	0,517
4 510	0,248	0,401	0,295	0,410	0,298	—
6 500	0,216	0,306	0,243	0,334	0,254	0,329
9 190	0,174	0,294	0,232	0,298	0,225	—
11 270	0,188	0,296	0,178	0,295	0,218	0,278
15 930	0,146	0,270	0,160	0,212		
16 790	0,139	—	—	—		
22 520	0,135	0,282	0,184?	0,328		
29 100	—	0,210	—	—		
7 130 *	0,179		0,203	0,247		
9 190	0,150		0,211	—		
11 270	0,146		0,206	0,218		
15 930	0,132		0,163	0,184		
22 520	0,119		0,132	0,168		
29 100	0,118		0,117	0,146		
35 600	0,105		0,115	0,125		
50 400	0,085		0,089	0,089		

Die Frequenzabhängigkeit der relativen Lichtschwankung k ist in Fig. 8 graphisch dargestellt. Ferner mit logarithmischen Maßstäben für die Krater in Fig. 9 und für die Bogen in Fig. 10. Daselbst sind auch die Resultate mit der Anordnung für hohe Frequenzen als getrennte Kurvenzüge eingetragen.

3. Abhängigkeit der Flächenhelle und ihrer Variationen vom Gleichstrom im Lichtbogen. Dieser wurde um 10 Amp. gegenüber dem normalen Strom von 30 Amp. erhöht bzw. erniedrigt, weil nur für kleine Veränderungen übersichtliche deutbare Einflüsse zu erwarten sind. Beim Reinkohlenbogen ist eine Erhöhung des Stromes nicht möglich, weil er dabei zischt.

---

* Mit der Anordnung für hohe Frequenzen gemessen.

Krater von Goerz-Beck-Kohlen.

30 Volt	170 Per./sec			1593 Per./sec			9190 Per./sec		
	Lichtvariation	Gleichlicht	k	Lichtvariation	Gleichlicht	k	Lichtvariation	Gleichlicht	k
40 Amp.	0,0786	3,11	0,716	0,0696	3,28	0,601	0,0318	3,74	0,241
30 „	0,0693	2,18	0,675	0,0504	2,11	0,505	0,0242	2,49	0,207
20 „	0,0665	1,25	0,753	0,0385	1,21	0,450	0,0216	1,45	0,211

Bogen von Goerz-Beck-Kohlen.

30 Volt	191 Per.			1593 Per.		
	Lichtvariation	Gleichlicht	k	Lichtvariation	Gleichlicht	k
40 Amp.	0,0370	0,948	0,111	0,0278	0,955	0,825
30 „	0,0451	0,712	1,341	0,0219*	0,654*	0,675
20 „	0,0496	0,453	1,550	0,0246	0,789	0,719

30 Volt	5630 Per.			11270 Per.		
	Lichtvariation	Gleichlicht	k	Lichtvariation	Gleichlicht	k
40 Amp.	0,0151	1,125	0,379	0,0115	1,122	0,289
30 „	0,0153	0,728	0,446	0,0111	0,845	0,277
20 „	0,0144	0,604	0,337	0,0103	0,569	0,256

Reinkohlenbogen bei 1593 Per./sec.

	Lichtvariation	Gleichlicht	k
5 Amp. 72 Volt	0,0562	0,232	0,865
8 „ 76 „	0,0434	0,393	0,625
11 „ 64 „	0,0411	0,642	0,499
12 „ 66 „	0,0311	0,529	0,499

* Abnormal klein, normal wäre: 0,0307, 0,771, 0,850.

Wenn der Lichtbogengleichstrom um 1 % der mittleren Belastung obiger Meßreihen steigt, ändert sich die Lichtvariation um nachstehenden Bruchteil ihrer bei der mittleren Belastung vorhandenen Werte:

Goerz-Beck-Kohlen.

Krater:			Bogen:			
169,8 Per.	1593 Per.	9190 Per.	191 Per.	1593 Per.	5630 Per.	11270 Per.
0,210 %	0,915 %	0,635 %	— 0,42 %	0,22 %	0,065 %	0,160 %

Reinkohlenbogen bei 1593 Per.: — 0,92 %.

Die relative Änderung der Flächenhelle, „Gleichlicht", selbst stellt gleichzeitig die relative Lichtvariation für die Frequenz Null dar, $k(0)$. Sie beträgt für eine 1 %ige Änderung des Stromes

für Goerz-Beck-Kohlen:		für Reinkohlen:
Krater $k(0)$ = 1,38 %.	Bogen $k(0)$ = 1,31 %	Bogen $k(0)$ = 1,22 %

Es ist bemerkenswert, daß sie bei den Bogen, im Gegensatz zum Krater, nicht nennenswert über dem Wert von etwa 100 Per./sec liegt, daß also bei dieser Frequenz die Wärmekapazität des Bogens keine Rolle mehr spielt, wohl aber jene des Kraters.

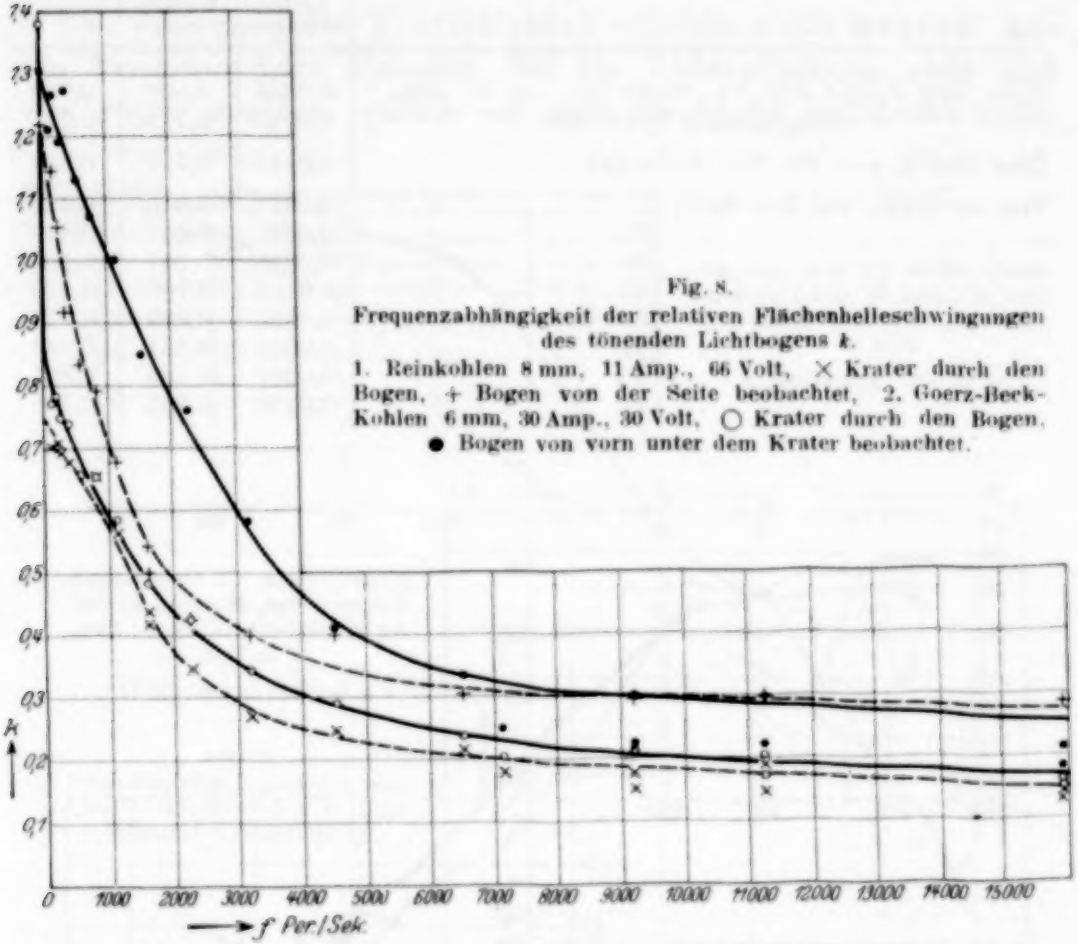


Fig. 8.
Frequenzabhängigkeit der relativen Flächenhelleschwingungen des tönenden Lichtbogens k.
1. Reinkohlen 8 mm, 11 Amp., 66 Volt, × Krater durch den Bogen, + Bogen von der Seite beobachtet, 2. Goerz-Beck-Kohlen 6 mm, 30 Amp., 30 Volt, ○ Krater durch den Bogen, ● Bogen von vorn unter dem Krater beobachtet.

Auffallend ist auch die Abnahme der Abhängigkeit der Lichtvariationen vom Gleichstrom bei tiefen Frequenzen. Bei der Flamme tritt sogar ein Vorzeichenwechsel auf, d. h. bei wachsendem Gleichstrom fallen die Lichtvariationsamplituden. Bei Reinkohlen ist dies noch bei 1600 Per. der Fall.

4. Abhängigkeit der Flächenhelle und ihrer Variationen von der Spannung bzw. Bogenlänge.

Goerz-Beck-Kohlen bei 1593 Per.

Krater	Lichtvariation	Gleichlicht	k	Bogen	Lichtvariation	Gleichlicht	k
50 V 30 Amp.	0,0381	1,92	0,422	50 V 30 Amp.	0,0200	0,533	0,747
40 V	0,0405	2,31	0,372	40 V	0,0227	0,633	0,747
30 V	0,0501	2,28	0,501	30 V	0,0295	0,812	0,771
20 V	0,0471	2,255	0,501	25 V	0,0311	0,890	0,739

5. Untersuchung verschiedener Partien des Goerz-Beck-Bogens bezüglich ihrer Lichtvariationen. Bei 30 Amp. 30 Volt, 1593 Per./sec. Die untersuchten Stellen sind in den Fig. 7a, c, d bezeichnet.

	Lichtvariation	Gleichlicht	k
Unter dem Krater Fig. 7c, Stelle (a), wie in allen vorangehenden Versuchen	0,0346 0,0247	0,905 0,711	0,799 0,725
Über dem Krater Fig. 7d, Stelle (a)	0,0133	0,711	0,384
Von der Seite, Fig. 7a, Stelle (1)	0,0278	0,950	0,611
" (2)	0,0147	0,641	0,479
" (3)	0,0220	0,647	0,709
" (4)	0,0163	0,705	0,479
" (5)	0,0255	0,689	0,774
" (6)	0,0043	0,361	0,235
" (6')	0,0087	0,565	0,327
" (7)	0,0153	0,585	0,556

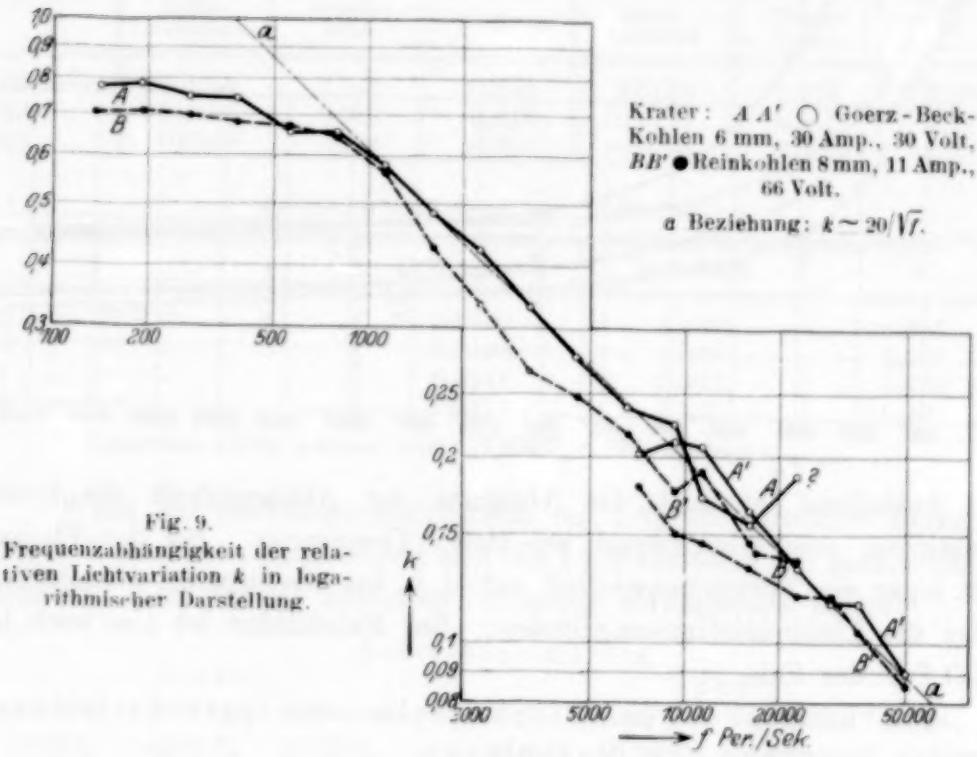


Fig. 9.
Frequenzabhängigkeit der relativen Lichtvariation k in logarithmischer Darstellung.

Man sieht, daß vor allem die untersten Teile des Bogens 1, 3, 5 die größten absoluten und relativen Lichtvariationen zeigen, die mittleren 2, 4, 7 kleinere und die obersten die kleinsten aufweisen. Man kann schließen, daß der Wechselstrom und wahrscheinlich auch der Gleichstrom hauptsächlich den kürzesten Weg von Kohle zu Kohle nimmt, und

daß die oberen Teile nur mehr glühende Gase ohne Stromdurchgang sind. Da aber ihre Flächenhelle nicht nennenswert kleiner als jene der unteren ist, kann man vermuten, daß das Licht des ganzen Bogens zum größten Teil ein Temperaturleuchten ist.

6. Trennung des Kraterlichtes von jenem des Bogens. Aus den Versuchen folgt eindeutig, daß die Lichtvariationen nicht bloß vom Bogen ausgehen, sondern daß auch das Licht der Krater selbst

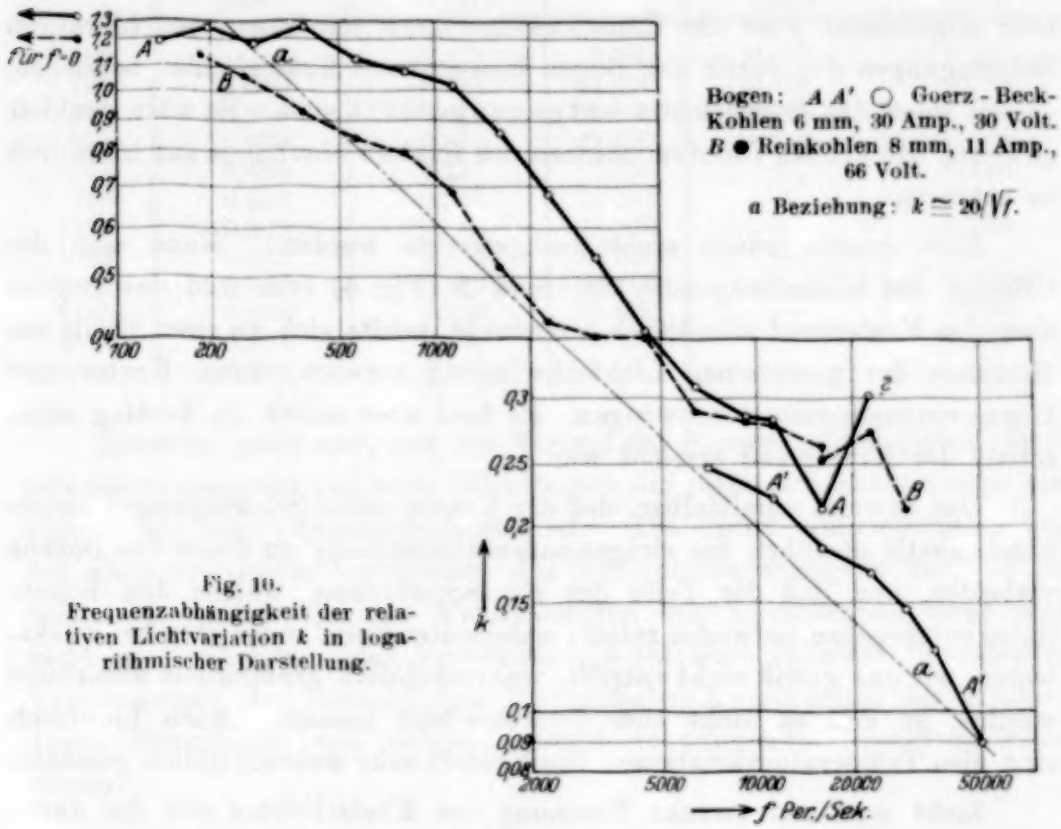


Fig. 10.
Frequenzabhängigkeit der relativen Lichtvariation k in logarithmischer Darstellung.

Schwingungen unterworfen ist, die jene der Bogen besonders bei Reinkohlen weit übertreffen. Es handelt sich nun darum, das Licht der Krater aus dem bei der Beobachtung durch den Bogen erhaltenen Gemisch zu trennen. Hierbei zählt eine eventuelle dünne Gasschicht vor dem Krater zu diesem, da ihr Licht sich von dem des Kraters geometrisch nicht trennen ließe. Hierzu ist die Kenntnis der selektiven Absorption der glühenden Flammengase erforderlich. Für den Reinkohlenbogen liegen Angaben vor: Zunächst stellte Mrs. Ayrton* fest, daß der Bogen im Licht eines anderen Kraters einen schwachen Schatten wirft, der aber

* The electric arc. London.

wegen seiner helleren Ränder vermutlich nur durch Brechung zustande kommt. Quantitative Ergebnisse hat M. Rosenmüller* für vier Banden im Blau und Ultraviolett an einem Reinkohlenbogen, dessen Dimensionen dem hier verwendeten etwa entsprechen, erzielt. Die Absorption ergab sich für $\lambda = 415$ mit 9,8 %, $\lambda = 385$ mit 56,1 %, $\lambda = 323$ mit 9,0 %, $\lambda = 251$ mit 19,8 % und fehlt in den zwischen den Linien gelegenen Gebieten.

Diese Absorption dürfte nun im Rhythmus der Temperaturvariationen oder allgemeiner jener des Emissionsvermögens schwingen und hierdurch Schwingungen des durch den Bogen beobachteten Kraterlichtes bewirken, die zu jenen des Bogenlichtes entgegengesetzt sind. Es wäre denkbar gewesen, die ganzen Lichtvariationen des Kraters überhaupt nur hierdurch zu erklären.

Dies konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Wenn man die Öffnung des bildauffangenden Schirmes D (Fig. 4) vom Bild des Bogens über den Kraterrand allmählich vorschiebt, müßte sich an einer Stelle ein Minimum der gemessenen Lichtschwingung ergeben, wenn Krater und Bogen entgegengesetzt schwingen. Es fand aber sofort ein Anstieg statt, sobald der Kraterrand erreicht war.

Das beweist unmittelbar, daß der Krater selbst Schwingungen seiner Flächenhelle ausführt, die einigermaßen gleichphasig zu denen des Bogens verlaufen, und daß die Teile des Kraterspektrums, welche den Bogenlinien entsprechen, entweder relativ unbedeutend sind, oder aber bei Effektbogen, wo das gewiß nicht zutrifft, wahrscheinlich größtenteils absorbiert werden, so daß es nicht zum Umkehreffekt kommt. Auch hierdurch sind also Temperaturvariationen des Kraters sehr wahrscheinlich gemacht.

Zieht man nun zwecks Trennung des Kraterlichtes von der durch den Bogen beobachteten Kraterflächenhelle bzw. deren Variationen jene des Bogens davon ab, so erhält man jedenfalls zu kleine Werte, da die Absorption vernachlässigt wird. Doch würde die relative Lichtvariation k des Kraters richtig folgen, weil seine Lichtvariationen der gleichen Absorption ausgesetzt sind, wenn die Absorption nicht auch Schwingungen unterworfen wäre.

Im nachstehenden ist diese relative Lichtvariation k für Rein- und Goerz-Beck-Kohlenkrater angeführt. Bei ersterem wurden die Werte für den von der Seite beobachteten, bei letzterem jene unmittelbar unter dem

* Ann. d. Phys. **29**, 355, 1909.

Krater beobachteten Bogen abgezogen, die von jenem vor dem Krater nicht allzusehr abweichen, wie aus Betrachtung des Reinkohlenbogens unter dem Krater von vorn und des Goerz-Beck-Bogens über dem Krater geschlossen werden darf. Da Krater- und Bogenwerte verschiedenen Meßreihen entstammen, entstehen weitere Ungenauigkeiten.

Frequenz	Relative Lichtvariation δ		Frequenz	Relative Lichtvariation δ	
	Reinkohlenkrater	Goerz-Beck-Krater		Reinkohlenkrater	Goerz-Beck-Krater
137	—	0,437	9 190	0,156	0,155
191	0,640	0,435	11 270	0,172	0,085
270	0,636	0,414	15 930	0,125	0,104
381	0,638	0,370	22 520	0,112	0,082
563	0,650	0,327	7 130	—	0,118
796	0,636	0,353	11 270	—	0,248
1127	0,546	0,285	15 930	—	0,135
1593	0,422	0,235	22 520	—	0,094
2252	0,336	0,199	29 100	—	0,096
3185	0,252	0,198	35 600	—	0,096
4510	0,224	0,190	50 400	—	0,077
6500	0,202	0,157			

Zunächst sieht man, daß der Verlauf der Frequenzabhängigkeit nicht prinzipiell geändert und beim Effektbogen die relative Lichtvariation viel kleiner als beim Reinkohlenbogen ist. Das rührt wahrscheinlich von den oben erwähnten Variationen des Absorptionsvermögens her, die bei den stark emissionsfähigen Metalldämpfen des Effektbogens zwar noch nicht zur Umkehrung des Vorzeichens, wohl aber zu einer bedeutenden Verminderung der tatsächlichen Flächenhelleschwankungen des Kraters, durch Hinzufügen von entgegengesetzt schwingenden Spektralpartien, führen.

IV. Diskussion der Messungsergebnisse.

Bei Betrachtung der Kurve der Frequenzabhängigkeit von Krater- und Bogenlichtvariationen in logarithmischen Koordinaten sieht man, daß die Lichtvariationen von 1000 Per./sec aufwärts verkehrt proportional mit der Quadratwurzel aus der Frequenz abnehmen. Dies besonders genau bei der durch den Bogen beobachteten Flächenhelle des Goerz-Beck-Kraters. Diese Beziehung gilt noch bei 50000 Per./sec ohne merklichen systematischen Fehler. Trotz der Kleinheit der dort noch vorhandenen Lichtvariationen ist ein frequenzunabhängiger Bestandteil, der etwa von einer Lumineszenzstrahlung herrühren könnte, nicht nachweisbar. Dies gilt auch für den Effektbogen. Nur der Reinkohlenbogen

weicht bei hohen Frequenzen so stark ab, daß hier eine von Null verschiedene Asymptote angenommen werden kann. Mit fallender Frequenz, etwa von 1000 Per. abwärts, nimmt dann die relative Lichtschwankung langsamer zu, indem der Einfluß der Wärmeträgheit auf die Temperaturschwankungen kleiner wird und diese durch die Strahlung allein bestimmt werden. Ist die Wärmekapazität konstant — wie es z. B. Simon in seiner Theorie voraussetzt —, so hätte man anzunehmen, daß die Temperatur- bzw. Lichtschwankungen bei hohen Frequenzen denselben verkehrt proportional wären, wenn die Leistungsamplituden am Krater c. p. nicht von der Frequenz des überlagerten Wechselstromes abhängen. Tatsächlich ist aber die Frequenzabhängigkeit geringer. Dies läßt sich für den Krater direkt erklären, wenn man annimmt, daß die Wärmeproduktion N an der Oberfläche der Kraters stattfindet und nur vom Momentanwert des Stromes abhängt. Das ist aber mit Rücksicht auf die Konstanz des Anodenfalles E_a naheliegend. Etwa:

$$N = E_a J_g + E_a \bar{J}_w e^{i\omega t + \varphi} = N_0 + \mathfrak{N}_0.$$

J_g ist der Gleichstrom, $\bar{J}_w$ der Scheitelwert des überlagerten Wechselstromes pro Quadratzentimeter Kraterfläche. Der zweite Summand stellt einen Wärmewechselstrom dar, der an der Oberfläche frei wird und zum Teil in Form einer Wärmeleitungswelle in die Kohle eindringt, zum Teil ausgestrahlt wird. Ist die Eindringungstiefe x gegenüber dem Kohledurchmesser gering, so genügt der Ansatz als ebene Welle. Will man die Wärmeleitungsgleichung durch eine räumlich gedämpfte, zeitlich ungedämpfte Temperaturwelle lösen:

$$T = T_1 e^{i\omega(nx-t)},$$

so folgt die Bedingung

$$n = \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\omega a/c}},$$

wobei ω die Kreisfrequenz, c die spezifische Wärme pro Volumeneinheit und a die Wärmeleitfähigkeit ist. Die Temperatur an der Oberfläche ist $T_0 = T_1 e^{-i\omega t}$. Der Wärmewechselstrom in die Oberfläche ist demnach

$$\mathfrak{W}_0 = -a\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0} = \sqrt{ca\omega}\, T_1 e^{-i\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right)} = \sqrt{ca\omega}\, T_0 e^{-i\frac{\pi}{4}}.$$

Dieser Wärmewechselstrom wächst mit der Frequenz, so daß man bei hohen Frequenzen die Strahlung ihm gegenüber vernachlässigen darf.

Dann führt er den ganzen frequenzunabhängigen Wärmewechselstrom $\mathfrak{R}_0$ von der Oberfläche weg, und daraus folgt die Frequenzabhängigkeit der Temperaturvariationen in genauer Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund zu

$$|T_0| = \frac{|\mathfrak{R}_0|}{\sqrt{c a \omega}}. \tag{7}$$

Bei tiefen Frequenzen muß die Strahlung berücksichtigt werden. Für kleine Temperaturschwankungen sind die Variationen der ausgestrahlten Wärme diesen proportional und mit ihnen konphas $\mathfrak{S}_0 = s T_0$.

Bei gegebenem zugeführten Wärmewechselstrom pro Quadratzentimeter Kraterfläche:

$$\mathfrak{R}_0 = \mathfrak{W}_0 + \mathfrak{S}_0 = T_0 \left(s + e^{-i\frac{\pi}{4}} \sqrt{c a \omega}\right),$$

folgt die gesuchte Frequenzabhängigkeit der (kleinen) Temperatur also auch Lichtschwankungen:

$$|T_0| = \frac{|\mathfrak{R}_0|}{\sqrt{\frac{c a \omega}{2}\left[\left(s\sqrt{\frac{2}{c a \omega}} + 1\right)^2 + 1\right]}},$$

welche für hohe Frequenzen in Gleichung (7) übergeht. Für $\omega = 0$ folgt $T_0 = \frac{\mathfrak{R}_0}{s}$, allein durch die Strahlung bestimmt, und $\frac{d|T_0|}{d\omega} = -\infty$. Die Kurve der Frequenzabhängigkeit hat also die Ordinatenachse zur Tangente. Für den Krater ist dies tatsächlich nachweisbar, indem der Wert für $f = 0$ weit über der Tangente bei 100 Per. liegt. Für den Bogen ist das nicht der Fall. Hier sind die Werte für $f = 0$ und $f = 100$ Per./sec nur wenig verschieden und liegen auf gemeinsamer Anfangstangente.

Im folgenden wird die Frequenzabhängigkeit quantitativ abgeleitet. Da die Angaben für Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme für verschiedene Kohlemodifikationen weit auseinandergehen und bei der Temperatur des Kraters auch noch wesentlich geändert sein können, kann hierdurch nur der Nachweis erbracht werden, daß das Verhältnis der durch die Wärmeleitungswelle zu der durch Strahlung abgeführten Energie

der Größenordnung nach mit der Erfahrung in Übereinstimmung gebracht werden kann.

Gaskohle: Spezifische Wärme pro Volumeneinheit $c = 0{,}4$ gcal/Grad cm^3, Wärmeleitvermögen $a = 0{,}0004$ gcal/Grad cm sec*.

Zur Orientierung sei bei $f = 100,\ 1000,\ 10\,000$ Per./sec die Wellenlänge $= 0{,}011,\ 0{,}0035,\ 0{,}0011$ cm und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit 1,12, 3,5, 11,2 cm/sec der eindringenden Wärmeleitungswelle angegeben. Die Dämpfung pro Wellenlänge ist überall 1 : 530. Die Vernachlässigung der endlichen Ausdehnung des Kraters war also gerechtfertigt. Es läßt sich zeigen, daß die analoge Wärmewelle nach der Gasseite tausendmal weniger als jene in die Kohle wegführt. Nimmt man die Kratertemperatur mit 4100° abs., so folgt aus dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz das „Strahlungsvermögen" für kleine Temperaturvariationen mit

$$s = 4 \,.\, 1{,}28\ 10^{-12}\, T^3 = 0{,}35 \text{ gcal/cm}^2 \text{ sec Grad}.$$

Und nun folgt die Kurve der Frequenzabhängigkeit in relativem Maße aus

$$\frac{|T_0|}{|\mathfrak{R}_0|} = \frac{1}{0{,}0318\sqrt{f}\sqrt{\frac{1}{2}\left[\left(\frac{15{,}6}{\sqrt{f}}+1\right)^2+1\right]}}. \tag{8}$$

Der zweite Faktor ergibt die Abweichung von dem Wurzelgesetz, also von der logarithmischen Geraden. Er beträgt

für	100	400	1600	6400	25 600 Per./sec
berechnet	1/1,95	1/1,44	1/1,21	1/1,10	1/1,05
beobachtet etwa .	1/2,5	1/1,5	1/1,07	—	—

Man sieht, daß das Verhältnis der angenommenen Wärmeleitung bzw. Kapazität zu der verläßlicher bekannten Strahlung der Größenordnung nach richtig ist, und daß der Einfluß der Strahlung verhältnismäßig gering ist.

Jetzt soll auch die absolute Größe der relativen Lichtvariation k berechnet werden, um zu ersehen, ob diese durch die Schwankungen einer schwarzen Temperaturstrahlung hervorgerufen sein könne. Betrachtet

* Nach Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik. In Landolt-Börnstein und den International Critical Tables findet sich auch kein Wert, den man für die vorliegenden Verhältnisse für wahrscheinlicher halten könnte.

man einen monochromatischen Teil der Strahlung, so gilt nach W. Wien bis 4000° im sichtbaren Spektrum

$$E_\lambda = C\lambda^{-5} e^{-\frac{1{,}46}{\lambda T}}.$$

Die relativen Schwankungen der spektralen Energie E_λ für die Temperaturschwankungen δT betragen danach

$$\frac{\delta E_\lambda}{E_\lambda} = \frac{1{,}46}{\lambda T}\,\frac{\delta T}{T} = 8{,}3\,\frac{\delta T}{T}.$$

Hierbei wurde näherungsweise angenommen, daß nur Licht von der Wellenlänge des scharfen Empfindlichkeitsmaximums der Photozelle bei $\lambda = 0{,}43 \cdot 10^{-4}$ cm im vorhergehenden zur Messung gelangte und die Temperatur des Kraters 4100° abs. beträgt. Die gesuchte relative Lichtschwankung k ist nun

$$k = \frac{\delta E_\lambda}{E_\lambda}\,\frac{J_g}{J_w} = \frac{\delta E_\lambda}{E_\lambda}\,\frac{N_0}{|\mathfrak{N}_0|} = 8{,}3\,\frac{|T_0|}{|\mathfrak{N}_0|}\,\frac{N_0}{T}.$$

$\frac{|T_0|}{|\mathfrak{N}_0|}$ folgt quantitativ aus Gleichung (8) und N_0 aus dem Strahlungsgesetz für die schwarze Strahlung bei der Temperatur T, da gewiß der größte Teil der am Krater stationär frei werdenden Energie ausgestrahlt wird.

$$k = \frac{22{,}5}{\sqrt{f}\,\sqrt{\frac{1}{2}\left[\left(\frac{15{,}6}{\sqrt{f}} + 1\right)^2 + 1\right]}}. \qquad (9)$$

Das Ergebnis ist:

f Per./sec	k berechnet	k beobachtet an	
		Reinkohlen	Effektkohlen
100	1,15	0,75	0,85
400	0,78	0,677	0,739
1 600	0,465	0,438	0,484
6 400	0,255	0,218	0,241
25 600	0,133	0,119	0,126

Durch kleine Veränderungen an den drei verfügbaren Konstanten ließe sich eine der Meßgenauigkeit adäquate Anpassung leicht erreichen, ohne daß diese aber überzeugender wäre.

Man darf also annehmen, daß die Lichtvariationen des Kraters durch Temperaturschwankungen seiner Oberfläche verursacht werden, die wesentlich durch die eindringende Wärmeleitungswelle bestimmt sind, und daß sie wenigstens im Blau die Gesetze der schwarzen Strahlung erfüllen. Da diese, abgesehen von der Gesamtstrahlung, die bei hohen Frequenzen keinen Einfluß hat, auch für die selektive Emission des Reinkohlenbogens gelten*, bleibt dieses Resultat auch erhalten, wenn die Beschränkung der Lichtvariationen auf das kurzwellige Gebiet auch für den Krater nachgewiesen werden könnte.

Der Annahme von Temperaturschwankungen des Kraters, die also in gleicher Weise auch gegen die Simonsche Theorie erhoben werden können, steht zunächst die Feststellung von O. Lummer** entgegen, daß sich bei konstantem Druck die Flächenhelle des positiven Kraters durch Steigern der Stromdichte nicht über einen bestimmten, durch die „Verdampfungstemperatur" bedingten Wert erhöhen läßt.

H. Kohn und M. Guckel*** fanden, daß dieser Höchstwert für Homogenkohlen bei einer Stromdichte von 0,30 Amp./mm² erreicht wird, während Dochtkohlen keinen derartigen Grenzwert besitzen.

Bei den vorliegenden Messungen an Homogenkohlen betrug die Stromdichte nur 0,22 Amp./mm², man befand sich also noch im „Anstiegsgebiet". Bei den Effektkohlen war die Belastung 1,06 Amp./mm².

Sodann erwähnt Lummer, daß der zischende Bogen kurzzeitige Erhöhungen über die höchste stationär mögliche Kraterflächenhelle aufweist. H. Kohn und M. Guckel finden bei tiefen Drucken Höchsttemperaturen, welche von der für höhere Drucke gewonnenen Dampfspannungskurve im Sinne einer Überhitzung abweichen. Schnelle Temperaturschwankungen wären also selbst um die Verdampfungstemperatur möglich****.

Endlich muß beim Tönen der Dampfdruck am Krater nicht konstant bleiben, indem durch die Wärmeimpulse des Wechselstromes, gerade dann, wenn die Verdampfung die Temperatur begrenzt, so bedeutende Dampf-

---

* M. Rosenmüller, l. c.

** Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur. Braunschweig 1914.

*** ZS. f. Phys. 27, 305, 1924.

**** Fräulein Dr. Kohn danke ich für den Hinweis auf diesen Umstand.

mengen frei werden, daß eine vorübergehende Druckerhöhung, die sich dann als Schallwelle verflüchtigt, vor dem Krater entsteht.

Bei der Annahme einer ausschließlich durch einen konstanten Anodenfall an der Krateroberfläche frei werdenden Wärmeproduktion kann die Abhängigkeit der Flächenhelle und ihrer Variation von dem Gleichstrom im Bogen nur durch die nichtlinearen Strahlungsgesetze erklärt werden. Zunächst steht die beobachtete Unabhängigkeit der Flächenhelle und ihrer Variationen von der Klemmenspannung und der Bogenlänge mit dieser Annahme im Einklang. Die Flächerhelle E_λ für die untersuchte Wellenlänge und die Temperatur des Kraters an Goerz-Beck-Kohlen wächst mit steigendem Strom, wodurch bei gegebenen Temperaturamplituden die Lichtvariationen steigen:

$$\frac{d}{dT}\,\delta E_\lambda = \delta E_\lambda \left(\frac{1{,}46}{\lambda T^2} - \frac{2}{T}\right) = \frac{\delta E_\lambda}{T}\;6{,}3 > 0,$$

die relativen Lichtvariationen jedoch fallen:

$$\frac{\delta E_\lambda}{E_\lambda} = \frac{1{,}46}{\lambda T^2}\,\delta T.$$

Beides entspricht der Beobachtung. δT ist bei höheren Frequenzen nur durch die Wärmeleitungswelle bestimmt, also von T unabhängig. Bei tiefen Frequenzen hat auch das Strahlungsvermögen s Einfluß auf die Temperaturvariationen. Es steigt rapide mit der Temperatur: $s = 5{,}22\ 10^{-12}\,T^3$, und dementsprechend werden bei tiefen Frequenzen die Temperaturvariationen δT mit wachsender Temperatur verkleinert und somit die Lichtvariationen mit dem Strom weniger anwachsen als bei hohen, wie es auch der Beobachtung entspricht. Bei Berücksichtigung dieser Temperaturabhängigkeit von δT folgt dann für ganz tiefe Frequenzen

$$\frac{d}{dT}\,\delta E_\lambda = \delta E_\lambda \left(\frac{1{,}46}{\lambda T^2} - \frac{5}{T}\right) = \frac{dE_\lambda \,.\, 3{,}3}{T} > 0.$$

Da der Krater mit verändertem Strom seine Fläche ändert, ist die Stromdichteänderung bei den vorliegenden Versuchen nicht bekannt, man muß sie daher aus der Änderung der Flächenhelle erschließen, um quantitative Vergleiche zu ermöglichen.

Sei δT und δE_λ die Variation zufolge des überlagerten Wechselstromes und ΔT und ΔE_λ bzw. $\Delta \delta E_\lambda$ die Änderung durch die Gleich-

stromänderung, so folgt durch zweimalige Differentiation des Planckschen Gesetzes:

$$\frac{\Delta \delta E_\lambda}{\delta E_\lambda} = \frac{\Delta E_\lambda}{E_\lambda}\left(1 - \frac{2\lambda T}{1{,}46}\right) = \frac{\Delta E_\lambda}{E_\lambda} \cdot 0{,}76.$$

Die relative Änderung der absoluten Lichtvariation zufolge einer Gleichstromänderung ist also kleiner als jene der Flächenhelle selbst. Dies entspricht der Beobachtung (siehe S. 410).

Die Frequenzabhängigkeit der Lichtvariationen des Bogens. Der Goerz-Beck-Bogen hat eine auffallend gleichartige Frequenzkurve mit den Kratern. Die Reinkohlenflamme weicht stärker ab, fällt mit wachsender Frequenz langsamer, hat dort vielleicht sogar eine Asymptote. Bei dem Bogen muß man im wesentlichen eine konstante Wärmekapazität voraussetzen. Nun ist zufolge der Volumenschwankungen, die bei tiefen Frequenzen durch die Temperaturschwankungen auftreten, die spezifische Wärme c_p bei nahezu konstantem Druck höher als bei hohen Frequenzen, wo das Verhältnis von Druck und Volumenschwankungen des Schallsenders viel höher ist und dieser nahezu die spezifische Wärme für konstantes Volumen c_v aufweist. Hierdurch erfolgt der Abfall der Lichtvariationen nach höheren Frequenzen schon langsamer als mit $1/f$, doch reicht dies bei weitem nicht aus, den tatsächlichen Kurvenverlauf zu erklären. Um diesen zu deuten, muß man mit Simon* annehmen, daß die „Leitfähigkeit" des Bogens allein durch die Temperatur und Fläche der Krater bedingt ist, indem letztere die Kathoden- bzw. Anodenstrahlung bestimmt, welche einen entscheidenden Einfluß auf den Ionisationszustand des Bogens hat. Die Variationen der Wärmeproduktion im Bogen sind dann sowohl durch die Stromschwankungen als durch die entgegengesetzt wirkenden Schwankungen der „Leitfähigkeit" des Bogens bestimmt. Letztere folgen den Temperaturvariationen der Krater momentan. Bei tiefen Frequenzen erfolgen diese gleichzeitig mit den Stromschwankungen, bei hohen mit $^1/_8$ Periode Verspätung, und fallen mit wachsender Frequenz. Bei tiefen Frequenzen sind die durch die Leitfähigkeitsschwankungen bedingten Variationen daher groß und den durch Stromschwankungen direkt hervorgerufenen genau entgegengesetzt. Bei höheren Frequenzen wird ihr Einfluß immer kleiner. Es steigt somit die Amplitude der Wärmeproduktion im Bogen mit wachsender Frequenz. Somit fallen die Temperaturvariationen langsamer als mit $1/f$. Dies, im Verein mit der erwähnten Rückwirkung der Schallwellen, genügt vielleicht, um den un-

* Phys. ZS. **6**, 297, 1905.

erwartet langsamen Abfall der Lichtschwingungen nach hohen Frequenzen auch für den Bogen zu erklären. Die Annahme einer direkt von der Kratertemparatur, zufolge deren ionisierenden Wirkung, abhängenden Lumineszenzstrahlung läßt sich mit den anderweitigen Befunden* nicht in Einklang bringen.

V. Gesichtspunkte für die Anwendung des tönenden Lichtbogens bei der Lichttelephonie.

1. Vergleich von Goerz-Beck- und Reinkohlen. Für die Lichttelephonie mit Scheinwerfern ist die absolute Variation der Flächenhelle des durch die Flamme beobachteten Kraters maßgebend. Vergleicht man die entsprechenden Meßreihen S. 408, so findet man, daß für 1 Amp. überlagerten Wechselstrom beide nahezu gleiche lichttelephonische Wirksamkeit haben, obwohl der Reinkohlenbogen von 11 Amp. und 66 Volt bezüglich der Photozelle nur 0,436 von der Flächenhelle des Goerz-Beck-Kraters von 30 Amp. und 30 Volt aufweist. Der Metallsalzgehalt oder überhaupt die Flamme selbst hat also keinen entscheidenen Einfluß auf die lichttelephonische Wirksamkeit. Der lichttelephonische Wirkungsgrad einer Lichtquelle ist aber durch das Verhältnis von absoluter Lichtvariation zur aufgewendeten Leistung des Sprachstromes im Lichtbogen gegeben, die auch durch den Wechselstromwiderstand des Lichtbogens für die Sprachströme bestimmt ist. Docht-Kohlen-Lichtbogen, die einzige praktisch verwertbare Form des „Reinkohlenbogens", besitzen für alle Frequenzen beträchtliche positive Wechselstromwiderstände. Hingegen weisen Goerz-Beck-Kohlen, hiermit verglichen, nach den Messungen von Zickler** sehr kleine Wechselstromwiderstände auf, z. B. 6 mm-Kohlen 30 Amp. 40 Volt ergaben 0,36 Ohm, sie haben also einen besseren lichttelephonischen Wirkungsgrad.

2. Günstigste Wahl von Strom, Spannung, Bogenlänge und Stellung der Kohlen für Lichttelephonie mit Goerz-Beck-Kohlen. Der unbedeutende Gewinn an Lichtvariation läßt eine Stromsteigerung mit Rücksicht auf den höheren Leistungsaufwand und Abbrand der Kohlen unzweckmäßig erscheinen. Bei zu kleinen Strömen steigt wiederum der Wechselstromwiderstand. Eine Erhöhung der Klemmenspannung hat nur Nachteile: sie vermehrt die Lichtvariationen nicht, wohl aber den Wechselstromwiderstand, somit die Sprachleistung und auch die

* Zum Beispiel M. Rosenmüller, l. c.

** Elektrot. u. Maschinenb., l. c.

Gleichstromleistung. Die große Flamme gefährdet den Parabolspiegel und erhöht die Streuung des Scheinwerfers und brennt unruhig. Für die vorliegenden 6 mm-Goerz-Beck-Kohlen ist eine Bogenlänge von 3 bis 5 mm bei 20 bis 25 Volt am günstigsten, sofern kein Beckeffekt erzielt wird. Da die oberen Teile der Flamme trotz großer Leuchtkraft fast keine Lichtvariationen ausführen, während die unteren nahezu die halbe Wirksamkeit des Kraters haben, soll man die negative Kohle möglichst tief unter die positive setzen, damit das Licht der unteren Flammenpartien zum Spiegel gelangt. Die der aufsteigenden Flamme entsprechende Verlängerung des Lichtkegelquerschnitts nach unten ist jedoch unwirksam, was beim Zielen beachtet werden muß.

3. Klangfarbe und Reinheit der lichttelephonischen Wiedergabe. Die Benachteiligung hoher Frequenzen gegenüber tiefen ist kleiner, als man erwarten durfte. Eine viel stärkere Benachteiligung der ersteren liegt bei den gegenwärtig angewendeten Empfängern. Dies wurde schon auf S. 392 auseinandergesetzt. Jedenfalls verhält sich der Krater günstiger als der feine Metallfaden des Thirringschen Glühlampensenders, dessen Lichtvariationen bei hohen Frequenzen mit $1/f$ fallen. Die Bevorzugung tiefer Töne wird übrigens teilweise durch den Blockkondensator im Duddelkreis korrigiert, doch wäre es unzweckmäßig, durch weiteres Verkleinern desselben zu kompensieren, weil die Scheinleistung des Sprachstromverstärkers dadurch steigt.

Die Reinheit der Wiedergabe ist durch die Unabhängigkeit mehrerer gleichzeitig übertragener Töne bedingt. Sie ist nur dann gewährleistet, wenn zwischen den Momentanwerten des überlagerten Wechselstromes und der Lichtvariation eine direkte lineare Beziehung oder eine lineare Differentialgleichung besteht. Solange es sich um genügend kleine Amplituden handelt, ist das immer erfüllt und lag auch den obigen Rechnungen zugrunde, soweit die nichtlinearen Strahlungsgesetze herangezogen werden müssen.

Der Nachweis der Abhängigkeit der Lichtvariationen von der Gleichstromstärke im Bogen zeigt, daß zwei gleichzeitig überlagerte Wechselströme ihre Lichtvariationen gegenseitig modulieren, und daß auch einfachen Tönen Oberwellen zugefügt werden. Die genannte Abhängigkeit dürfte für Wechselströme noch stärker sein als für Gleichstromänderungen, da der Krater seine Fläche nicht ändern kann und somit stärkere Temperaturschwankungen ausführt. Diese sind aber zufolge der Nichtlinearität der Strahlungsgesetze nach der weiter oben (S. 421)

gegebenen Erklärung die Ursache der in Rede stehenden Abhängigkeit. Es müssen also bei genügend großen Amplituden Kombinationstöne auftreten. Diese konnten auch bei den Zicklerschen Lichttelephonieversuchen, bei denen die überlagerten Sprachströme beträchtlich verstärkt werden, beobachtet werden. Bei „Doppelgriffen" auf der Violine treten diese ganz fremden Töne deutlich hervor. Da alle Störtöne mit dem Produkt der Amplituden der überlagerten Wechselströme wachsen, empfiehlt es sich, am Lichttelephoniesender möglichst wenig zu verstärken.

Es muß noch bemerkt werden, daß bei dem Glühlampensender nach Thirring zu dem Einfluß der nichtlinearem Strahlungsgesetze noch jener des Jouleschen Gesetzes, eventuell noch der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes hinzutritt.

VI. Zusammenfassung.

1. Die Abhängigkeit der Variationen der Flächenhelle des positiven Kraters und Bogens, von der Frequenz und Intensität eines dem Gleichstrom überlagerten Wechselstromes wird für Reinkohlen und Goerz-Beck-Kohlen mit photoelektrischer Zelle, Verstärker und Röhrenvoltmeter in dem Bereich von 100 bis 50000 Per./sec gemessen. Ebenso ihre Abhängigkeit von Gleichstrom und Spannung des Lichtbogens.

2. Die ermittelte Größe und Frequenzabhängigkeit der relativen Lichtvariationen des positiven Kraters beider Kohlenarten ist nahezu gleich und auch für den Bogen sehr ähnlich. Sie fallen ceteris paribus mit steigender Frequenz und sind zwischen 1000 und 50000 Per./sec der Quadratwurzel aus der Frequenz verkehrt proportional. Von Strom und Spannung des Bogens hängen sie wenig ab.

3. Diese Lichtvariationen lassen sich in quantitativer Übereinstimmung mit den Versuchsresultaten als Schwankungen der „schwarzen" Temperaturstrahlung des positiven Kraters darstellen, wobei die Temperaturschwankungen und ihre Frequenzabhängigkeit durch die in die Kohle eindringende Wärmeleitungswelle bestimmt werden, die im Verein mit der Strahlung die variierende, frequenzunabhängige Energieproduktion an der Oberfläche wegführt.

Die Abhängigkeit vom Gleichstrom folgt dann allein aus den Strahlungsgesetzen qualitativ übereinstimmend. Für die Frequenzkurve des Bogens werden auch Erklärungsmöglichkeiten angedeutet.

4. Aus den Versuchsergebnissen werden die Konsequenzen für die Anwendung der Lichtbogen zur Lichttelephonie gezogen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut der Lehrkanzel für Elektrotechnik I an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. K. Zickler für die Veranlassung zu dieser Arbeit, sein stets bewiesenes Interesse an deren Fortgang und die zur Verfügung gestellten experimentellen Mittel wärmstens zu danken.

Breslau, im November 1929.

Über das Herausschleudern von α-Teilchen aus Atomkernen radioaktiver Stoffe durch kurzwellige Strahlung.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1929.)

In der folgenden Mitteilung wird experimentell und theoretisch die Wirkung kurzwelliger Strahlen (γ- und Röntgenstrahlen) auf die Atomkerne von Ra untersucht. Es ergibt sich dabei, daß unter gewissen Bedingungen α-Teilchen aus dem Kern durch die Wirkung dieser Strahlen herausgeschleudert werden können (eine Erscheinung, die dem Photoeffekt ähnlich ist).

Wenn man die potentielle Energie U eines α-Teilchens als Funktion des Abstandes r vom Zentrum eines Atomkerns graphisch darstellt, so erhält man im allgemeinen eine Kurve, welche in Fig. 1 qualitativ wiedergegeben ist. Im Falle von radioaktiven Atomen befinden sich zwischen dem Zentrum ($r = 0$) und dem Maximum von U gewisse α-Teilchen, welche den Kern verlassen können. Da die Energie U_0 dieser Teilchen immer kleiner als U_{max} ist, so müssen besondere Annahmen gemacht werden, um den Übergang von r_0 bis r_2 zu erklären. Man kann z. B. nach Rutherford* zulassen, daß auf dieser Strecke das α-Teilchen von zwei Elektronen begleitet wird, welche nach der Emission des Teilchens in den Kern aus der Entfernung r_2 wieder zurückfallen. Man kann auch nach Gamow** die ganze Erscheinung statistisch nach den Methoden der Wellenmechanik behandeln. Für unsere Zwecke ist es gleichgültig, welche Art der Erklärung angenommen ist. Jedenfalls kann zugelassen werden, daß bei der Bewegung von r_0 bis r_2 das Teilchen in jedem gegebenen Moment eine bestimmte Lage einnimmt***. Es kann sich also in der Entfernung r_1 auf dem Energieniveau U_0 befinden. Um herausgeschleudert zu werden, muß das Teilchen jetzt eine Potentialschwelle

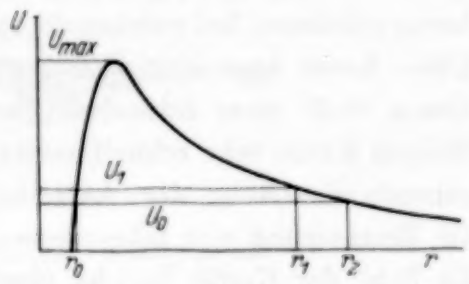


Fig. 1.

* E. Rutherford, Phil. Mag. **4**, 580, 1927.

** G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928.

*** Selbstverständlich muß das im statistischen Sinne verstanden werden. Vgl. J. Kudar, ZS. f. Phys. **58**, 48, 1929.

$U_1 - U_0$ überwinden, welche relativ zu $U_{max} - U_0$ genügend klein sein kann. Der Anschaulichkeit wegen kann man das Teilchen in einer „Schlucht" von der Tiefe $U_1 - U_0$ im „Potentialberge" sich vorstellen. Um aus dem Punkte (U_0, r_1) herauszukommen, sind am einfachsten zwei Wege möglich. Das Teilchen kann durch einen „Tunnel" auf dem Niveau U_2 bis zu r_2 gelangen, oder es kann durch Zuführung von Energie bis zum oberen Rande der „Schlucht", also bis zum Niveau U_1 gehoben werden. Wenn wir uns ein Atom ganz isoliert vorstellen, so existiert nur die erste Möglichkeit. Falls aber das Atom von außen Energie, z. B. in Form von Strahlung erhält, so kann man auch über die andere Möglichkeit sprechen. Das α-Teilchen befindet sich, wenn es nahe an r_2 gekommen ist, in den äußeren Teilen des Kernes. Es besteht also eine relativ große Wahrscheinlichkeit, daß dieses Teilchen durch Energieabsorption herausgeschleudert werden wird. Man kann also einen Effekt erwarten, welcher dem Photoeffekt in gewissem Maße ähnlich ist.

Die vorteilhaftesten Bedingungen zur Beobachtung einer solchen Erscheinung sind dabei folgende. Hat man eine geringe Quantität eines radioaktiven Stoffes sehr kleiner Konzentration, so ist die Energiedichte der Strahlung dieses Stoffes gering. Es müssen dabei relativ viele Atomkerne existieren, bei welchen die entsprechenden α-Teilchen nahe an r_2 sind. Diese Kerne sind also zum Zerfall nahezu „gereift". Setzt man jetzt diesen Stoff einer intensiven Strahlung aus, so werden alle zum Zerfall fähigen Kerne sehr schnell zerstört werden. Man wird also eine vorübergehende Erhöhung der Aktivität beobachten. Quantitativ wird dabei die Erscheinung sich folgendermaßen vollziehen. Bezeichnet man mit N die Zahl der Kerne, welche zerstört werden können*, aber noch nicht zerstört sind, so kann in erster Annäherung geschrieben werden:

$$-\frac{dN}{dt} = A \cdot N. \tag{1}$$

Hier bedeutet A eine Konstante, welche von der Absorptionsfähigkeit der Kerne für die benutzte Strahlenart und der Intensität dieser Strahlen abhängig ist. Bei exakterer Rechnung müßte man A auch als eine Funktion der Zeit t darstellen, da die Absorptionsfähigkeit der radioaktiven Atomkerne in verschiedenen Stadien ihrer Evolution wahrscheinlich verschieden ist. Somit werden zuerst die Kerne mit größerer und

* Bei wachsender Konzentration des radioaktiven Stoffes muß N sich verkleinern, da jeder Kern, nachdem er „gereift" ist, immer schneller durch die Wirkung der Nachbaratome zerstört werden wird.

später mit kleinerer Absorptionsfähigkeit zerfallen. Deshalb wird sich auch A mit der Zeit ändern. Da aber der quantitative Charakter dieser Änderung a priori unbekannt ist, werden wir zuerst $A = \text{const}$ annehmen. Dann erhält man gemäß (1):

$$\frac{dN}{N} = -A\,.\,dt,$$

oder

$$N = N_0 e^{-At}, \tag{2}$$

wo N_0 eine entsprechende Konstante bedeutet.

Aus (1) und (2) ergibt sich:

$$\frac{dN}{dt} = A N_0 e^{-At}. \tag{3}$$

Es muß also die zur normalen hinzugekommene Aktivität nach einem Exponentialgesetz abklingen. Es wird dabei zugelassen, daß immer die Strecke $r_1 - r_0$ annähernd gleich $r_2 - r_0$ ist (Fig. 1). Dann kann angenommen werden, daß die normale Aktivität unverändert bleibt. Wird

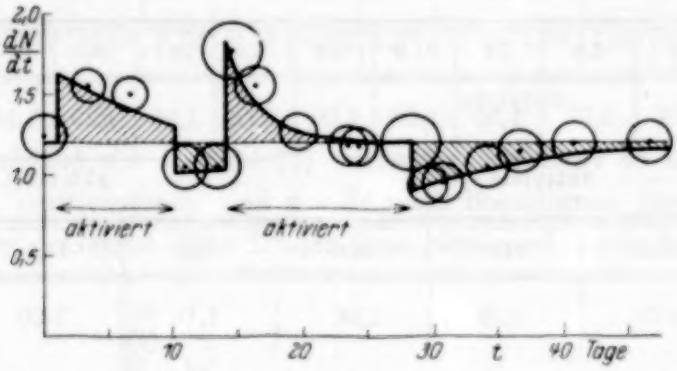


Fig. 2.

jetzt die Wirkung der Strahlen unterbrochen, so muß die Aktivität kleiner als die normale werden. Die Ursache einer solchen Erscheinung liegt in der Verkleinerung der Zahl der „reifen" Kerne. Es kann leicht gezeigt werden, daß jetzt die Differenz der normalen und der wirklichen Aktivität sich nach einem Exponentialgesetz verkleinern wird. Trägt man in ein Koordinatensystem die wirklichen Werte von dN/dt als Funktion von t ein, so müssen die Flächen, welche durch die Exponentialkurven und durch die der normalen Aktivität entsprechende Gerade* begrenzt sind, immer einander gleich sein. Wird die Aktivierung mehrmals ausgeführt, so muß die Summe aller Flächen, die oberhalb der gesamten Geraden

* Die Halbwertszeit wird als sehr groß angenommen.

liegen, der Summe derjenigen Flächen, welche unterhalb dieser Geraden gelagert sind, gleich sein. Das muß deshalb zustande kommen, weil die gesamte Zahl der zerstörten „reifen" Kerne schließlich kompensiert werden wird*.

Jetzt gehen wir zum experimentellen Teile der Arbeit über. Als radioaktives Präparat diente eine Zinksulfidschicht, etwa 0,2 mm dick, welcher eine geringe Menge Radiumsalze** beigemischt war. Die Aktivität wurde nach den Zählungen der Szintillationen bestimmt. Unter normalen Beobachtungsbedingungen erhielt man dabei etwa eine Szintillation pro Sekunde auf einer Fläche von 10 mm². Unter dem Zinksulfidschirm konnte ein stärkeres Ra-Präparat in einer 0,2 mm dicken Bleihülle aufgestellt werden. Das Blei absorbiert alle α-Teilchen und den größeren Teil der β-Teilchen. Somit wirkten auf den Schirm vorwiegend γ-Strahlen. Dabei wurde tatsächlich eine Vermehrung der Szintillationen beobachtet, welche nicht auf eine Vergrößerung der Empfindlichkeit des Zinksulfids zurückgeführt werden kann.

Tabelle 1.

$t =$	0,0	3,0	7,0	11,0	13,0	14,5	16,5	19,5	23,0	24,0	28,0
$\frac{dN}{dt} =$	1,23	1,60	1,50	1,05	1,05	1,78	1,56	1,29	1,18	1,16	1,17
		aktiviert				aktiviert					

$t =$	29,5	31,0	34,0	37,0	41,0	47,0
$\frac{dN}{dt} =$	0,92	0,95	1,06	1,16	1,20	1,21

In der Tabelle 1 sind die experimentellen Werte von dN/dt für eine Beobachtungsreihe, welche mit zwei verschiedenen γ-Strahlern erhalten sind, gegeben. Die Zeit t ist in Tagen und dN/dt in $\sec^{-1}$ gemessen. Jeder Wert von dN/dt ist aus Zählungen von 200 bis 900 Szintillationen erhalten. Der entsprechende Beobachtungsfehler beträgt nicht mehr als etwa 15 %. Die Halbmesser der Kreise in Fig. 2 und 3 entsprechen dem mittleren quadratischen Fehler für bezügliche Werte von dN/dt***.

* Selbstverständlich können ähnliche Erscheinungen bei konzentrierten Präparaten nicht beobachtet werden.

** Nebst den Zerfallsprodukten von Ra.

*** Der wirkliche Fehler muß dem Anschein nach bedeutend kleiner sein, da die Zentren aller Kreise nahezu exakt auf entsprechenden Kurven liegen.

Die Aktivierung im ersten Falle wurde mit einem schwächeren Präparat als im zweiten ausgeführt. Es ist aus Fig. 2 ersichtlich, daß die Erscheinung gemäß Formel (3) verläuft und die Versuchspunkte sich den entsprechenden Exponentialkurven gut anschmiegen.

In Tabelle 2 sind die Versuchsergebnisse dargestellt, welche mit einer anderen Apparatur erhalten sind. Die Art der Erscheinung ist auch hier qualitativ und annähernd auch quantitativ dieselbe. Es ist dabei interessant, den allmählichen Anstieg von dN/dt ebenso wie das Abklingen nach dem Ende der Aktivierung hervorzuheben.

Tabelle 2.

$t =$	0,00	2,00	2,02	2,04	2,06	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	9,00
$\frac{dN}{dt} =$	0,95	0,97	1,09	1,28	1,71	1,50	1,34	1,23	1,10	1,06	1,03
			aktiviert								

$t =$	9,03	9,07	9,12	10,0	14,0	16,00	16,02	16,04	18,0	19,00	19,05	19,20	20,0
$\frac{dN}{dt} =$	0,93	0,79	0,76	0,72	0,81	0,83	1,20	1,45	1,10	1,00	0,89	0,82	0,70
							aktiviert						

Somit scheint die Formel (3) vorläufig bestätigt zu sein. Ebenso ist auch eine Verkleinerung von dN/dt nach Beendigung der Aktivierung zu beobachten. Gemäß dem früher Gesagten sind auch die Flächen in

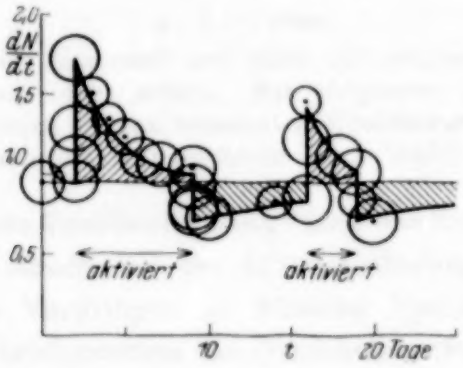


Fig. 3.

Fig. 2 und 3 oberhalb und unterhalb der entsprechenden Geraden einander annähernd gleich. Es ist wenig wahrscheinlich, daß diese ausgezeichnete Übereinstimmung der Theorie und des Experiments durch unbekannte Fehlerursachen vorgetäuscht ist. Man hat somit bis jetzt keinen Grund,

an der Realität der Erscheinung zu zweifeln, insofern es nicht leicht ist, eine andere Erklärung der Erscheinung zu finden.

Es kann nun die Frage gestellt werden, ob eine obere Grenze für die Wellenlänge der aktivierenden Strahlung existiert. Entsprechende Versuche haben gezeigt, daß auch bei den weicheren Röntgenstrahlen ein positives Resultat erhalten werden kann. Das deutet auch darauf hin, daß die beobachteten Effekte nicht restlos auf die Wirkung von β-Strahlen zurückgeführt werden können.

Es wäre vielleicht auch möglich, in derselben Weise die Ergebnisse von Maracineanu, nämlich die Aktivierung von Blei und die Vergrößerung der Aktivität von Polonium durch Sonnenstrahlen* zu erklären.

Physikalisches Institut der Techn. Hochschule Moskau, Nov. 1929.

* St. Maracineanu, C. R. **184**, 1322, 1927.

(Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Osram-Gesellschaft.)

Der Kathodenfall der Glimmentladung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei Spannungen bis 3000 Volt.

Von **A. Güntherschulze** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1929.)

In der vorliegenden Untersuchung ist ein Vorstoß in das Gebiet der Glimmentladung bei geringen Gasdrucken bis hinab zu 0,006 mm und Spannungen bis 3000 Volt in einem Entladungsgefäße von 54 Liter Inhalt und 1250 cm² Kathoden- und Anodenoberfläche unternommen, wobei als Kathodenmaterial sowohl Eisen als auch Elektronmetall (Al-Mg-Legierung) verwandt wurde. Es zeigte sich, daß sich der Zusammenhang zwischen Stromdichte j, Kathodenfall V und Gasdruck p durch die Formel

$$j = C_3 \cdot p^2 \cdot V^{C_1} \qquad (1)$$

in Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff recht gut, in Helium weniger gut, in Neon in einem beschränkten Bereich und in Argon überhaupt nicht darstellen ließ. Verläuft eine Glimmentladung ohne sekundäre Störungen durch Mehrfachstöße, Resonanzstrahlungen, Übertemperaturen usw., so verlangen geometrische Ähnlichkeitsbetrachtungen bei konstantem Kathodenfall die Gültigkeit der Beziehung

$$j = C \cdot p^2. \qquad (2)$$

Bei höheren Gasdrucken ist diese Beziehung nicht erfüllt, ein Beweis dafür, daß die Entladung nicht störungsfrei verläuft. Die Gültigkeit der Formel 1 für die genannten Gase zeigt, daß es gelungen ist, zu so geringen Drucken vorzudringen, daß das Ähnlichkeitsgesetz erfüllt ist, die Glimmentladung also störungsfrei ist. Ähnliches wurde für die optisch gemessenen Fallraumdicken d gefunden, die bis zu 15 cm betrugen. Für sie fordert das Ähnlichkeitsgesetz die Beziehung

$$p \cdot d = \text{const}. \qquad (3)$$

Diese Beziehung war bei Sauerstoff und Stickstoff gut, bei Wasserstoff annähernd, bei den übrigen Gasen nicht erfüllt. Mit steigender Spannung nahm in den meisten Gasen d auf einen nahezu konstanten Mindestwert ab, der $^1/_4$ bis $^1/_5$ der Fallraumdicke bei normalem Kathodenfall betrug.

In einer früheren Veröffentlichung* über den Zusammenhang zwischen Stromdichte und Kathodenfall der Glimmentladung hatte ich folgendes Programm für das Vordringen zu höheren Spannungen gegeben: Die Stromdichten und infolgedessen die Gasdrucke müssen so gering gewählt werden, daß erstens keine merkliche Übertemperatur und zweitens keine Begünstigung der Entladung durch sekundäre Prozesse vorhanden ist. Als Kriterium hat die Gültigkeit der Ähnlichkeitsgesetze zu dienen. Da nun aber die Fallraumdicke und der richtige Elektrodenabstand dem Gas-

* ZS. f. Phys. **49**, 358, 1928.

druck annähernd proportional ist, sind für diese Versuche Kathoden nötig, deren Oberfläche von der Größenordnung eines Quadratmeters ist, und Gefäße, deren Inhalt nach Kubikmetern rechnet.

Die vorliegende Veröffentlichung ist ein erster Schritt auf dem Wege zur Erfüllung dieser Forderungen. Bei den genannten Versuchen betrug die Kathodenfläche 100 cm², das Gefäßvolumen 11 Liter. Bei der neuen Versuchsanordnung hatte die Kathode eine Oberfläche von 1256 cm² und der Rezipient einen Rauminhalt von 54 Litern. Die Anordnung ist in Fig. 1 wiedergegeben. *R* ist ein Rezipient aus Glas von 49 cm Höhe und 42 cm lichtem Durchmesser. Er ruht auf einer Stahlplatte *A* von 2,5 cm Dicke und 56 cm Durchmesser. Ihr Gewicht beträgt 48 kg. Sie enthält vier Durchbohrungen, von denen die eine zum Evakuieren, die gegenüberliegende zur Gaszufuhr dient, während die beiden über Kreuz liegenden die Stützen der Anode enthalten. Die Anode war bei der ersten Hälfte der Versuche ein dünnes Aluminiumblech, bei der zweiten eine 1 cm dicke Scheibe aus Elektronmetall (Mg–Al-Legierung), die auf ihrer Rückseite durch eine isoliert aufgelegte Aluminiumplatte von 1 mm Dicke gegen das Übergreifen der Entladung geschützt war, so daß sie auch als Kathode benutzt werden konnte. Ihre wirksame Oberfläche betrug 1288 cm².

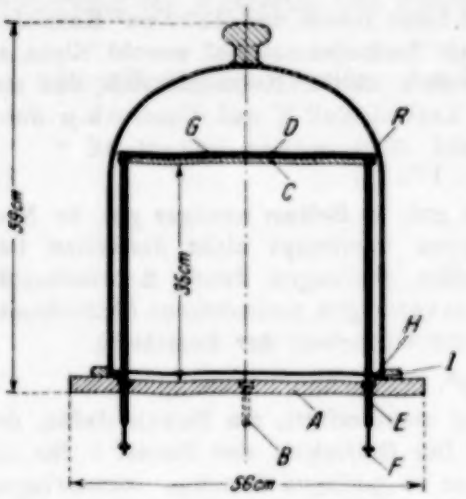


Fig. 1.

Auf der in der Regel als Kathode dienenden Stahlplatte lag, durch untergeschraubte Steatitstückchen isoliert, ein unmittelbar an die Glaswand des Rezipienten angrenzender 1 cm breiter, 1 mm dicker Schutzring aus Eisen, der die Entladung von der Glaswand, wenigstens in der Nähe der Kathode, abschirmte und vor allem verhinderte, daß der untere Teil des Rezipienten durch Kathodenzerstäubung leitend wurde.

Der Rezipient wurde ohne irgendein Schmiermittel trocken auf die Stahlplatte gesetzt und nach Erwärmen beider durch Umgießen mit Picein gedichtet, was sich sehr gut bewährte. Die Betriebsspannung bis zu 4000 Volt wurde von einer Glühkathoden-Gleichrichteranlage geliefert und durch Kondensatoren und Induktivitäten geglättet. Durch einen Stufentransformator war sie bequem regelbar. Die Gasdrucke wurden mit

geeichten Mac Leod-Manometern mit 40 cm langen Spiegelskalen gemessen, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß vor der Ablesung völliger Druckausgleich eingetreten war, was bei den geringen Drucken, die bis zu 0,006 mm hinabgingen, und langen Manometerzuleitungen viel länger dauert, als oft angenommen wird. Die als Kathode dienende Stahlplatte hatte eine so große Wärmekapazität, daß sie sich selbst bei längerer Versuchsdauer nicht merklich erwärmte. Auch der Rezipient blieb kalt.

In der angeführten Untersuchung hatte ich eine Berechnung der Übertemperatur des Fallraumes der Glimmentladung versucht, um auf konstante Gasdichte im Fallraum umrechnen zu können. Dabei hatte ich jedoch betont, daß als erster Zweck der Übertemperaturberechnung die Möglichkeit angesehen wurde, einen Überblick über die Größe der Übertemperatur zu gewinnen und die Messungen auf ein Gebiet zu beschränken, in dem die Temperaturerhöhungen so gering sind, daß auch eine ungenaue Temperaturkorrektion genügt.

Neuerdings sind mir folgende Bedenken gegen die Berechnung der Übertemperatur gekommen: Die Berechnung machte die stillschweigende Voraussetzung, daß die durch Stoß von den positiven Ionen an die Gasmoleküle abgegebene Energie zur Erwärmung des Gases diente, das heißt alle Richtungen der gestoßenen Gasmoleküle gleich wahrscheinlich sind. Nun erfolgen aber die Stöße der Ionen auf die Gasmoleküle sämtlich in der Richtung senkrecht zur Kathodenoberfläche. Also haben die getroffenen Gasmoleküle zunächst eine ausgesprochene Vorzugsrichtung senkrecht auf die Kathode hin, und da der größte Teil der Energie den Gasmolekülen auf wenigen freien Weglängen unmittelbar vor der Kathode zugeführt wird, wird offenbar ein großer Teil dieser Energie von den Gasmolekülen an die Kathode abgegeben und dient nicht zur Erwärmung des Gases. Dieses bleibt also im Fallraum viel kälter, als die angegebene Art der Berechnung ergibt. Eine genauere Durchrechnung dieses Problems wird von anderer Seite versucht werden.

Da bei den vorliegenden Versuchen die Temperaturerhöhungen wegen der geringen Stromdichten an sich schon gering waren, wurde von der Berechnung und Anbringung einer Temperaturkorrektion abgesehen.

Die optischen Fallraumdicken wurden mit einem Kathetometer gemessen. Die größten gemessenen Fallraumdicken betrugen 15 cm. Die Kanten waren relativ scharf und gut beobachtbar.

Da sich das Entladungsgefäß nicht ausheizen ließ, wurde mit jedem Gas vor den eigentlichen Versuchen mit schwerer Belastung der Elek-

troden durch Glimmentladungen bis 3000 Volt vorgespült. Sodann wurden für jedes Gas zwei vollständige Versuchsreihen mit neuen Gasfüllungen aufgenommen.

A. Zusammenhang zwischen Stromdichte j und Kathodenfall V.

Bei dem Versuch, die Messungsergebnisse auszuwerten, zeigte sich, daß die empirische Formel

$$j = C_2 \cdot V^{C_1} \tag{1}$$

die Meßreihen oberhalb von 600 bis 1000 Volt erstaunlich gut darstellte, wenn mit kurzdauernder Einschaltung gearbeitet wurde. Mit Hilfe eines Stufentransformators wurde die Betriebsspannung stufenweise erhöht und jedesmal nur solange eingeschaltet, bis durch zwei Beobachter Strom und Spannung des Entladungsgefäßes gleichzeitig abgelesen waren.

Wenn die Ähnlichkeitsgesetze der Glimmentladung gelten, so muß, wenn p der Druck des Gases ist,

$$C_2 = C_3 p^2 \tag{2}$$

sein, so daß sich dann ergibt

$$j = C_3 \cdot p^2 \cdot V^{C_1}, \tag{3}$$

falls C_1 vom Druck abhängig ist.

1. Wasserstoff. Wird eine Versuchsreihe $j = f(V)$ in der angegebenen Weise mit frisch eingefülltem, vorher nicht eingeschaltetem Wasserstoff aufgenommen, so ist sie nicht durch die Formel (1) darstellbar, wie die folgende Tabelle 1 zeigt. Wird dagegen der Wasserstoff vor der Messung einige Zeit eingeschaltet, so gilt die Gleichung von etwa 1000 Volt an recht genau.

Tabelle 1.

Frisch eingefüllter, vor der Messung nicht eingeschalteter Wasserstoff. $p = 0{,}028$ mm Hg. Eisenkathode.

V Volt	$j_{beob.}$ $\mu A/cm^2$	$j_{ber.}$ $\mu A/cm^2$	Differenz %
580	2,07	3,72	+ 44,4
1025	10,67	11,00	+ 3,0
1540	27,1	23,8	— 14,1
2135	55,0	44,0	— 26,5
2525	81,6	60,7	— 31,3
3080	92,0	92,0	± 0,0

Berechnungsformel $j = 2{,}08 \cdot 10^{-5} \cdot V^{4,90}$ $\mu A/cm^2$.

Daß bei der Glimmentladung in Wasserstoff unmittelbar nach dem Einschalten andere Verhältnisse bestehen als bei Dauereinschaltung, ist in der Literatur wiederholt erwähnt worden. Beispielsweise steigt der normale Kathodenfall anfangs mit der Dauer der Einschaltung an. Es liegt nahe, anzunehmen, daß das Gas H einen anderen Kathodenfall und eine andere $j = f(V)$-Beziehung hat als das Gas H_2. Also ändert sich beim Einschalten beides, bis sich der vom jeweiligen Gasdruck, der katalytischen Wirkung der Elektroden und der Stromstärke abhängige Gleichgewichtszustand

$$H \rightleftharpoons H_2$$

hergestellt hat. Tabelle 2 enthält zwei Meßreihen, die nach Erreichen dieses Gleichgewichts aufgenommen sind, die eine mit der Eisen-, die andere mit der Elektronkathode.

Tabelle 2.

Wasserstoff im Gleichgewichtszustand. $p = 0{,}0345$ mm Hg.

V Volt	$j_{beob.}$ $\mu A/cm^2$	$j_{ber.}$ $\mu A/cm^2$	Differenz %
a) Elektronmetallkathode $j = 2{,}851 \cdot 10^{-8} \cdot V^{2{,}96}\ \mu A/cm^2$.			
605	6,21	4,9	— 20,8
1055	27,30	25,5	— 6,7
1400	56,80	58,4	+ 2,7
1670	93,10	99,1	+ 6,4
1890	135,40	142,3	+ 5,1
2060	184,30	184,3	± 0,0
b) Eisenkathode $j = 1{,}841 \cdot 10^{-7} \cdot V^{2{,}50}\ \mu A/cm^2$.			
650	2,55	2,0	— 28,9
1240	12,30	10,0	— 18,4
1780	25,90	24,4	— 7,3
2260	43,70	44,6	+ 2,1
2685	67,30	68,5	+ 1,8
3080	96,60	96,6	± 0,0

Die Tabelle zeigt, daß die Interpolationsformeln die gemessenen Werte in Anbetracht der vielen Unsicherheiten der Glimmentladung (Temperatur- und Wandeinflüsse) gut wiedergeben.

Zu der Ermittlung der Konstanten C_1 und C_2 der Interpolationsformeln ist Folgendes zu bemerken: Verfährt man beim Ableiten der Werte C_1 und C_2 so, daß die Abweichung zwischen Rechnung und Messung bei der Höchstspannung der Meßreihe Null ist, so ist bei Annahme eines C_1-Wertes der C_2-Wert durch die Messung mit der Höchstspannung gegeben. Variiert man nun C_1 und damit zugleich C_2, so zeigt sich, daß man über eine gewisse Variationsbreite verfügt, innerhalb

deren die mittleren Abweichungen zwischen Rechnung und Versuch sich nicht wesentlich ändern.

Die folgende Tabelle 3 enthält die so berechneten Konstanten C_1 und C_2 in Abhängigkeit vom Gasdruck, und zwar ist die Rechnung für

Tabelle 3.

Koeffizienten C_1 und C_2 bei Wasserstoff für eine Elektron- und eine Eisenkathode in Abhängigkeit vom Gasdruck p.

p mm Hg	Elektronmetallkathode		Eisenkathode	
	C_1	C_2	C_1	C_2
0,161	2,98	$86{,}300 \cdot 10^{-8}$	2,50	$331{,}00 \cdot 10^{-8}$
0,121	2,95	45,920	2,50	195,00
0,0839	2,94	21,900	2,50	70,80
0,0559	2,95	7,080	2,50	37,20
0,0437	2,95	4,470	2,50	25,70
0,0345	2,96	2,851	2,50	18,40
0,0244	2,89	1,442	2,50	8,71
0,0193	2,92	1,151	2,50	5,89

die Elektronkathode von einem Rechner vorgenommen worden, der von den zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten nichts wußte. Für die Eisenkathode dagegen ist die gleiche Rechnung als Unterlage für eine zweite

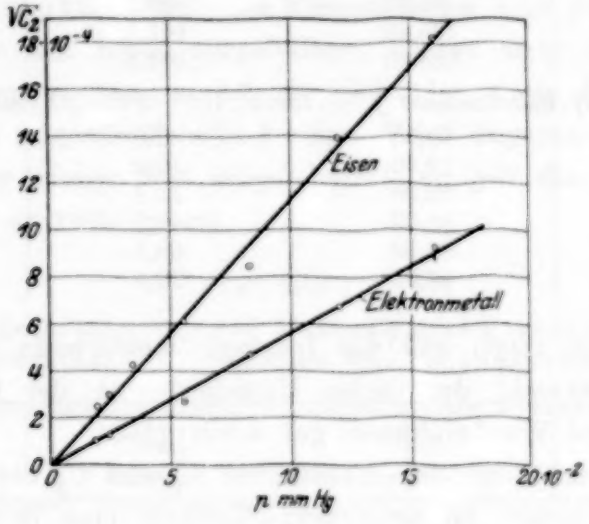


Fig. 2.

Rechnung benutzt worden, bei der stets $C_1 = 2{,}50$ gesetzt worden ist, woraus sich dann die angegebenen C_2-Werte ergaben.

Fig. 2 gibt den Zusammenhang zwischen $\sqrt{C_2}$ und p. Die Punkte liegen auf einer Geraden, wie es die Ähnlichkeitsgesetze verlangen.

Also lassen sich sämtliche Messungen oberhalb von 800 bis 1000 Volt Kathodenfall befriedigend durch die beiden Gleichungen darstellen

a) für die Eisenkathode:

$$j = 1{,}266 \cdot 10^{-4} p^2 \cdot V^{2{,}50}\ \mu\text{A/cm}^2,$$

b) für die Elektronkathode:

$$j = 0{,}317 \cdot 10^{-4} p^2 \cdot V^{2{,}94}\ \mu\text{A/cm}^2.$$

V in Volt, p in mm Hg.

II. Sauerstoff. Wie die folgende Tabelle 4 als Beispiel zeigt, ist die Formel (1) für Sauerstoff noch genauer erfüllt als für Wasserstoff. Für die Abhängigkeit von C_1 und C_2 vom Druck ergibt sich Tabelle 5.

Tabelle 4.

Sauerstoff, Eisenkathode $p = 0{,}00818$ mm Hg.

V Volt	$j_{\text{beob.}}$ μA/cm²	$j_{\text{ber.}}$ μA/cm²	Differenz %
635	$1{,}274 \cdot 10^{-6}$	$1{,}93 \cdot 10^{-6}$	—
880	4,06	4,94	+ 17,7
1110	9,04	9,53	— 1,2
1300	15,18	15,03	— 1,0
1480	22,47	22,70	+ 1,0
1635	29,47	29,24	— 0,8
1783	37,57	36,90	— 1,8
1910	45,30	44,98	— 0,7
2045	55,10	54,83	— 0,5
2283	75,10	75,10	± 0,0

$$j = 12{,}52 \cdot 10^{-9} \cdot V^{2{,}86}\ \mu\text{A/cm}^2.$$

Tabelle 5.

Abhängigkeit der Konstanten C_1 und C_2 des Sauerstoffes an einer Eisenkathode vom Druck.

p mm Hg	C_1	C_2
0,014 07	3,21	$3{,}206 \cdot 10^{-9}$
0,010 42	2,97	10,000
0,008 18	2,86	12,52
0,006 16	2,86	5,754
0,004 83	2,86	3,516

Nach Fig. 3 ist hier unterhalb von 0,01 mm Druck $\sqrt{C_2}$ proportional p. Es gilt also für Sauerstoff unterhalb von 0,01 mm Druck

$$j = 1{,}78 \cdot 10^{-4} \cdot p^2 \cdot V^{2{,}86}\ \mu\text{A/cm}^2.$$

Oberhalb von 0,01 mm steigt C_1 mit steigendem Druck.

III. Stickstoff. Die gesamten Messungen zwischen 0,0452 und 0,007 29 mm Druck und Spannungen zwischen 400 und 3000 Volt lassen sich durch die Formel

$$j = 1{,}42 \cdot 10^{-3} \cdot p^2 \cdot V^{2{,}50}\,\mu\text{A/cm}^2$$

darstellen. Das Ähnlichkeitsgesetz ist also erfüllt.

IV. Helium. Die Formel (1) ist gut anwendbar. Als Beispiel diene Tabelle 6.

Tabelle 6.

Helium und Elektronmetallkathode. $p = 0{,}0805$ mm Hg.

V Volt	$j_{\text{beob.}}$ μA/cm^2	$j_{\text{ber.}}$ μA/cm^2	Differenz %
305	0,93	0,93	$\pm$ 0,0
745	20,6	21,8	+ 6,1
995	56,4	58,1	+ 3,1
1150	100,6	103,8	+ 3,1
1270	143,9	140,3	— 2,5
1450	223,1	223,1	$\pm$ 0,0

$$j = 16{,}75 \cdot 10^{-10} \cdot V^{3{,}52}\,\mu\text{A/cm}^2.$$

Tabelle 7 zeigt die Abhängigkeit der C_1- und C_2-Werte vom Druck. Hier ist weder an der Elektron- noch an der Eisenkathode C_1 vom Druck

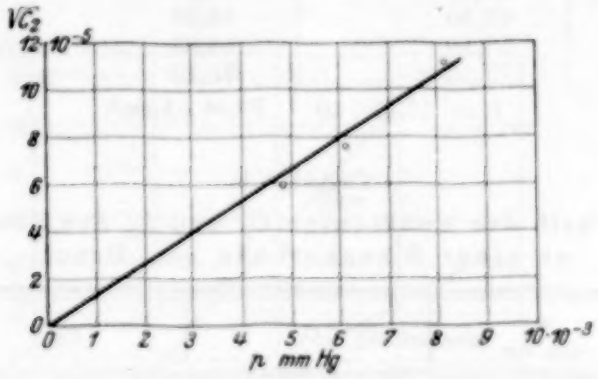


Fig. 3.

unabhängig. Rechnet man diejenigen Konstanten C_2 aus, die sich bei Annahme eines konstanten Wertes $C_1 = 2{,}90$ für eine Eisenkathode ergeben, so tut man den Beobachtungen bereits Zwang an und es ergibt sich Fig. 4. Zweifellos würde ein unbefangener Zeichner die Punktreihe nicht durch eine Gerade darstellen. Das Ähnlichkeitsgesetz ist für Helium nicht befriedigend erfüllt. Wird die ausgezogene Gerade der Fig. 4 zugrunde gelegt, so lautet die Formel für Helium:

$$j = 4{,}18 \cdot 10^{-6} \cdot p^2 \cdot V^{2{,}90}\,\mu\text{A/cm}^2.$$

Tabelle 7.

Abhängigkeit der Konstanten C_1 und C_2 des Heliums an einer Elektronmetall- und einer Eisenkathode vom Druck.

p mm Hg	Elektronmetall		Eisen	
	C_1	C_2	C_1	C_2
0,030 15	2,75	7,424	2,63	7,638
0,047 3	2,52	6,313	2,75	7,783
0,062 4	3,35	8,619	2,86	7,892
0,080 5	3,52	8,776	2,81	7,467
0,111 1	3,77	9,315	3,05	7,947
0,155 7	—	—	3,05	7,534
0,216 6	—	—	3,07	7,195
0,244 5	4,70	10,600	3,05	6,994

V. Neon. Neon befindet sich bei den angewandten Drucken noch an der Grenze der Gesetzmäßigkeiten. Für die Eisenkathode gilt die

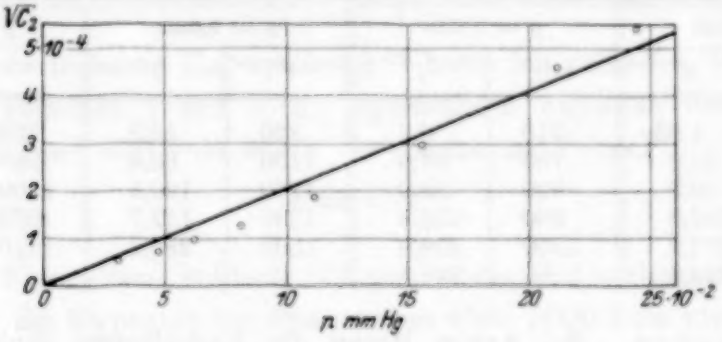


Fig. 4.

Formel (1) noch, für die Elektronkathode, an der ceteris paribus die Stromdichten wesentlich größer sind, schon nicht mehr. Tabelle 8 gibt die Abhängigkeit der Werte C_1 und C_2 vom Druck. Für die letzten vier Werte ist für C_2 das Ähnlichkeitsgesetz erfüllt. Die Gleichung lautet:

$$j = 1{,}295 \cdot 10^{-5} \cdot p^2 \cdot V^{2{,}96}\ \mu\text{A/cm}^2.$$

Tabelle 8.

Abhängigkeit der Konstanten C_1 und C_2 des Neons vom Druck an einer Eisenkathode.

p mm Hg	C_1	C_2
0,1113	3,60	3,34 . 10^{-9}
0,0811	3,40	5,483
0,0685	3,21	11,60
0,0546	2,96	31,62
0,0418	2,96	19,28
0,0335	2,96	11,13
0,0264	2,96	5,875

Über die Verhältnisse an der Elektronkathode gibt Tabelle 9 Auskunft.

Tabelle 9.

Zusammenhang zwischen Druck, Stromdichte und Kathodenfall in Neon an einer Elektronmetallkathode.

p in mm Hg, V in Volt, j in $\mu A/cm^2$.

$p = 0{,}165$		$p = 0{,}136$		$p = 0{,}111$		$p = 0{,}0811$		$p = 0{,}0685$	
V	j	V	j	V	j	V	j	V	j
245	5,59	260	5,05	270	4,6	285	3,1	292	2,33
360	59,0	385	59,0	420	57,4	490	51,2	550	45,8
380	122,6	405	124,5	442	194,4	500	120,4	603	184,3
385	186,2	415	260,0	465	369,0	515	190,5	680	361,7
395	250,2	425	303,1			530	258,1		
400	386,3					560	368,7		

$p = 0{,}0546$		$p = 0{,}0418$		$p = 0{,}0335$		$p = 0{,}0264$	
V	j	V	j	V	j	V	j
300	1,55	310	0,85	820	19,3	892	14,7
630	36,6	730	27,6	1100	62,8	1260	48,9
720	98,7	920	82,0	1240	120,3	1500	98,6
770	167,3	980	154,8	1340	182,7	1675	154,8
820	233,7	1050	209,9	1505	285,2	1920	252,3
895	343,4	1160	318,7				

VI. Argon. Bei Argon liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei Neon. Für die Elektronkathode ist die logarithmische Gleichung nur beim geringsten Druck von 0,0122 mm anwendbar, darüber hinaus nicht mehr, für die Eisenkathode bis zum Druck 0,0286, wie Tabelle 10 zeigt. Für die drei ersten Drucke ist das Ähnlichkeitsgesetz einigermaßen erfüllt. Es wird

$$j = 3{,}37 \cdot 10^{-3} \cdot p^2 \cdot V^{2{,}34}\ \mu A/cm^2.$$

Tabelle 10.

Abhängigkeit der Konstanten C_1 und C_2 des Argons an einer Elektronmetall- und einer Eisenkathode vom Druck.

p mm Hg	Elektronmetallkathode		Eisenkathode	
	C_1	C_2	C_1	C_2
0,0122	2,69	$1{,}097 \cdot 10^{-7}$	2,34	$3{,}767 \cdot 10^{-7}$
0,0214	Darstellung versagt		2,34	16,00
0,0286	„	„	2,34	27,6
0,0368	„	„	2,65	11,40
0,0579	„	„	Darstellung versagt	

Eine Zusammenstellung der C_1- und C_3-Werte der einzelnen Gase ergibt folgendes:

Tabelle 11. Eisenkathode.

Gas	C_1	C_3
H_2	2,50	1,266 . 10^{-4}
O_2	2,86	1,78 . 10^{-4}
N_2	2,50	14,2 . 10^{-4}
He	(2,90)	(0,0418 . 10^{-4})
Ne	2,96	0,1295 . 10^{-4}
Ar	2,34	33,7 . 10^{-4}

Hiernach liegt C_1 innerhalb ziemlich enger Grenzen. Die meisten Werte liegen zwischen 2,5 und 3,0. Im Zusammenhang hiermit ist eine neue Arbeit von J. J. Thomson* von Interesse. Dieser leitet auf Grund theoretischer Überlegungen die Formel

$$j = C \cdot V^{3,5}$$

ab. In einer früheren Untersuchung** hatte ich gefunden, daß sich die Beziehung zwischen j und V für Spannungen zwischen dem normalen Kathodenfall und 600 Volt durch die empirische Formel

$$j = C \cdot V^4$$

darstellen läßt.

Diese Feststellung schließt sich gut an das hier vorliegende Ergebnis an, wonach der Exponent bei Spannungen über 1000 Volt etwa 3 beträgt und unterhalb von 1000 Volt mit abnehmender Spannung ansteigt. Der von J. J. Thomson abgeleitete Exponent 3,5 paßt sich gut in diesen Gang hinein.

Die Konstanten C_3 entsprechen etwa dem, was von der Stromdichte des normalen Kathodenfalles her bekannt ist. Die größte Stromdichte bei gegebener Spannung hat Argon, bei weitem die kleinste Helium.

B. Fallraumdicke.

I. Wasserstoff und Eisenkathode. Die optisch gemessene Fallraumdicke d nimmt oberhalb von 1000 Volt kaum noch ab. Beispielsweise ist für $p = 0{,}0169$ mm Hg

V . .	1000	1400	1800	2200	2600	3000 Volt
d . .	13,5	13,5	13,3	13,2	12,7	12,2 cm

Wird berücksichtigt, das physiologisch die Kante um so näher an die Kathode herangerückt erscheint, je heller sie ist, so scheint d unab-

* Phil. Mag. (7) **8**, 393, 1929.
** ZS. f. Phys. **20**, 1, 1923.

hängig von V zu 12,2 angesetzt werden zu können. $p.d$ ist nicht völlig konstant, wie die Ähnlichkeitsgesetze verlangen, z. B. für $V = 1400$ Volt ist

p . .	0,0733	0,0579	0,0483	0,0364	0,0326	0,0245	0,0226	0,0169 mm Hg
$p.d$.	0,304	0,316	0,278	0,293	0,262	0,252	0,223	0,229 mm . cm

Die Übertemperatur des Fallraumes steigt mit dem Druck, verringert die Dichte und vergrößert damit d und infolgedessen $p.d$. Vielleicht ist das die Ursache des vorhandenen Ganges.

II. Sauerstoff und Eisenkathode. Tabelle 12 gibt den Zusammenhang zwischen p und $p.d$. Hiernach wird d oberhalb von 1000 Volt ebenfalls annähernd konstant; $p.d$ ist bei konstantem Kathodenfall befriedigend konstant.

Tabelle 12. Sauerstoff und Eisenkathode.

p mm Hg	$V = 600$	1000	1400	1800	2200	2600	3000 Volt
	$p.d$ mm . cm						
0,0483			0,072	0,069	0,064	0,063	0,062
0,0616		0,081	0,072	0,069	0,067	0,065	0,067
0,0820		0,081	0,074	0,071	0,069		
0,1042	0,099	0,081	0,074	0,069			
0,1407	0,099	0,076	0,072	0,070			
Mittel:	0,099	0,077	0,073	0,070	0,067	0,064	0,064

$p.d_{(\text{normal})} = 0{,}31.$

III. Stickstoff und Eisenkathode. Tabelle 13 gibt den Zusammenhang zwischen p und $p.d$. Das Bild ist das gleiche wie bei Sauerstoff

Tabelle 13. Stickstoff und Eisenkathode.

p mm Hg	$V = 600$	1000	1400	1800	2200	2600	3000 Volt
	$d.p$ mm . cm						
0,0729		0,099	0,090	0,089	0,089		
0,133		0,113	0,107	0,101	0,097	0,100	0,100
0,174	0,134	0,116	0,109	0,099	0,104		
0,248	0,131	0,113	0,110	0,107	0,100		
Mittel:	0,132	0,114	0,108	0,103	0,100	0,100	0,100

$p.d_{(\text{normal})} = 0{,}42.$

IV. Helium. d wird annähernd, aber nicht völlig konstant.

Beispiel: $p = 0{,}0452$ mm.

V . . .	1400	1800	2200	2600	3000 Volt
d . . .	13,0	11,9	11,7	11,3	11,1 cm

$p.d$ ist nicht vom Druck unabhängig.

Beispiel: $V = 1400$ Volt.

p . . .	0,0452	0,0652	0,0867	0,1219 mm Hg
$p \cdot d$ . .	0,588	0,664	0,701	0,738 mm . cm

Das Ähnlichkeitsgesetz ist nicht erfüllt.

V. Neon und Elektronmetallkathode. Tabelle 14 gibt die Abhängigkeit der $p \cdot d$-Werte von V und p für die Elektronkathode.

Tabelle 14.

p mm Hg	$V = 400$	600	1000	1400	1800	2200	2600	3000 Volt
	$p \cdot d$ mm . cm							
0,165	0,107							
0,136	0,109							
0,111	0,142							
0,081	0,150							
0,069	0,163	0,075						
0,055	0,185	0,123	0,066					
0,042	0,182	0,132	0,083					
0,034		0,143	0,109	0,075				
0,026			0,132	0,111	0,094			
0,019			0,134	0,121	0,109	0,103		
0,016			0,159	0,150	0,141	0,133	0,125	0,118

Es nimmt also d bei konstantem Druck mit steigender Spannung viel stärker ab als bei allen anderen Gasen, und $p \cdot d$ ist durchaus nicht konstant.

VI. Argon und Elektronmetallkathode. Für Argon gilt das gleiche wie für Neon, wie die folgende Tabelle 15 zeigt.

Tabelle 15.

p mm Hg	$V = 600$	1000	1400	1800	2200 Volt
	$p \cdot d$ mm . cm				
0,037	0,039				
0,029	0,057	0,044			
0,021	0,063	0,055	0,051	0,049	
0,012		0,072	0,066	0,061	0,056

Drückt man für die drei Gase H_2, O_2, N_2, für die die Ähnlichkeitsgesetze einigermaßen gelten, das bei 3000 Volt bestehende $p \cdot d$, das von der Spannung ziemlich unabhängig ist, als Bruchteil des $p \cdot d$ beim normalen Kathodenfall aus, so ergibt sich

$$H_2 = 0{,}21/0{,}90 = 0{,}234,$$
$$O_2 = 0{,}0642/0{,}311 = 0{,}206,$$
$$N_2 = 0{,}100/0{,}418 = 0{,}239.$$

Es schrumpft also beim Übergang vom normalen Kathodenfall zu Spannungen, bei denen der Dunkelraum konstant wird, dieser bei allen drei Gasen auf annähernd den gleichen Betrag, nämlich reichlich $^1/_5$, zusammen.

Der Ramaneffekt in einigen organischen Substanzen.

Von **Jonas Söderqvist** in Upsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. November 1929.)

Die vorliegende Arbeit ist eine Untersuchung über den Ramaneffekt in den organischen Substanzen Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Äthylchlorid, Äthylbromid, Allylchlorid, normalem Propylchlorid und normalem Propylbromid. Einige dieser Substanzen sind früher von anderen Beobachtern untersucht; in diesen Fällen wird ein Vergleich mit den Resultaten dieser Verfasser angestellt.

Seit der Entdeckung des nach Raman benannten Strahlungseffekts* sind viele Forscher mit Untersuchungen in diesem Gebiet beschäftigt. In vorliegender Arbeit sind Aufnahmen und Messungen des Ramaneffekts an einigen organischen, sowohl aromatischen als aliphatischen, Substanzen gemacht worden.

Die in dieser Arbeit verwendete Versuchsanordnung ist die von Wood** angegebene. Das Glasgefäß, das die Substanz enthalten soll, ist von der von Wood angegebenen Form. Die Länge ist 16 cm und die Weite 3 cm. Das Gefäß ist von einem Kühlrohr umgeben (5,5 cm Weite), in welchem strömendes Wasser den Apparat auf der gewünschten Temperatur hält. Als Beleuchtungsquelle wird eine gewöhnliche Quecksilberlampe aus Quarz verwendet. Die Lampe wird möglichst nahe an den Apparat herangebracht. Sowohl über der Lampe als unter den Glasbestandteilen werden Reflektoren angebracht, um möglichst große Lichtstärke zu erhalten. Nahe dem ebenen Ende des zu bestrahlenden Gefäßes wird eine Blende (2 cm Durchmesser) angeordnet. Ungefähr 25 cm davon wird eine gleiche Blende aufgestellt und hinter dieser Blende eine Linse (20 cm Brennweite). Im Brennpunkt der Linse soll sich der Spalt des Spektrographen befinden. Der von mir verwendete Spektrograph ist im hiesigen Institut gebaut. Die Strahlenbrechung wird von zwei 60°-Prismen bewirkt. Die Dispersion ist 5,6 Å/mm bei 4000 Å und 15,4 bei 5000. Die Expositionszeiten waren 7 bis 10 Stunden. Die Ausmessung der Platte erfolgte mit dem Projektionsmeßmikroskop des Instituts. Als Bezugsspektrum ist das Eisenspektrum verwendet, was

---

* C. V. Raman, Ind. Journ. Phys. **2**, 387, 1928; C. V. Raman und K. S. Krishnan, ebenda **2**, 399, 1928.

** R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 729, 1928.

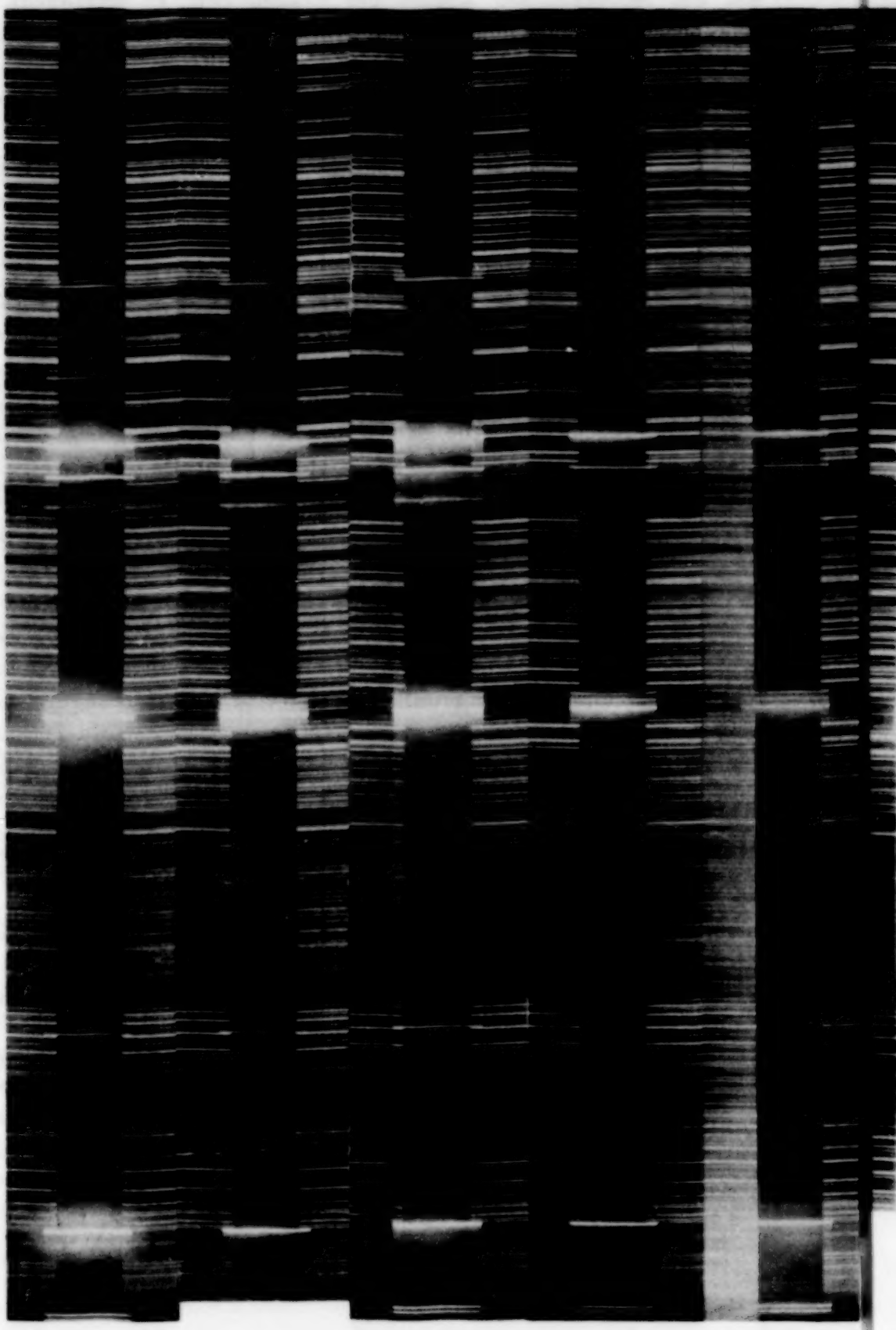
aus den reproduzierten Kopien der Platten (Fig. 1) hervorgeht. Die reproduzierten Kopien sind ein wenig verkleinert. Die untersuchten Substanzen waren die reinsten bei Kahlbaum erhältlichen.

Ergebnisse.

Benzol. Die erhaltenen Resultate bei der Untersuchung von Benzol gehen aus Tabelle 1 hervor. In der ersten Kolumne (λ_{Hg}) werden die Wellenlängen der erregenden Quecksilberlinien angegeben, in der nächsten Kolumne (ν_{Hg}) die Wellenzahlen dieser Linien ($\nu = 1/\lambda$ in cm^{-1}), in der dritten (λ_{Ra}) und in der vierten (ν_{Ra}) die entsprechenden Werte der von den Quecksilberlinien erregten verschobenen Linien; in der letzten ($\Delta\nu$) die Differenzen zwischen den Wellenzahlen der beiden Linien. Diese Werte, die Wellenzahlen der „Ramanlinie", werden kurz als Ramanfrequenzen bezeichnet. Die Zahlen in den Klammern geben die Intensitäten der verschobenen Linien an. Unter der Tabelle sind die erhaltenen Ramanfrequenzen des Benzols mitgeteilt und darunter die entsprechenden Wellenlängen in μ. In Tabelle 2 sind zum Vergleich die Ergebnisse einiger Beobachter zusammengestellt. Diese Beobachter sind C. V. Raman und K. S. Krishnan*, P. Daure**, P. Pringsheim und B. Rosen***, R. W. Wood****, A. Dadieu und K. F. W. Kohlrausch†, Fujioka††. In der letzten Kolumne sind die Resultate der direkten ultraroten Messungen von W. Coblentz††† mitgeteilt. Alle Werte sind in μ angegeben.

Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen den Messungen des Ramaneffekts von den verschiedenen Beobachtern im allgemeinen ganz gut ist. Wood hat abweichend von allen anderen Verfassern eine Ramanlinie mit der Wellenlänge 37,6 μ angegeben. Er findet zwei verschobene Linien mit den Wellenzahlen 24438,2 bzw. 24249,1 cm^{-1}, bei denen als erregende Hg-Linien $\nu = 24704$ bzw. 24516 angenommen werden. Dies entspricht einer Ramanlinie mit $\lambda = 37{,}6\,\mu$. Gegen diese Deutung spricht aber der Umstand, daß die starke Hg-Linie $\nu = 22928$ von keiner Ramanlinie der genannten Frequenz begleitet ist. In vorliegender Arbeit sind zwei Linien an gleicher Stelle ($\nu_{Hg} = 24244{,}2$ und $\nu_{Hg} = 24440{,}6\,cm^{-1}$) ausgemessen, aber es besteht die größere Wahr-

* C. V. Raman und K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. **122**, 23, 1929.
** P. Daure, C. R. **186**, 1833, 1928.
*** P. Pringsheim und B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 741, 1928.
**** l. c.
† A. Dadieu und K. F. W. Kohlrausch, Phys. ZS. **30**, 384, 1929.
†† Y. Fujioka, Scient. Pap. Inst. Phys. and Chem. Res. **11**, 205, 1929.
††† W. Coblentz, Pub. Carnegie Inst. Washington **35**, 1, 1905.


4047
4358
5461

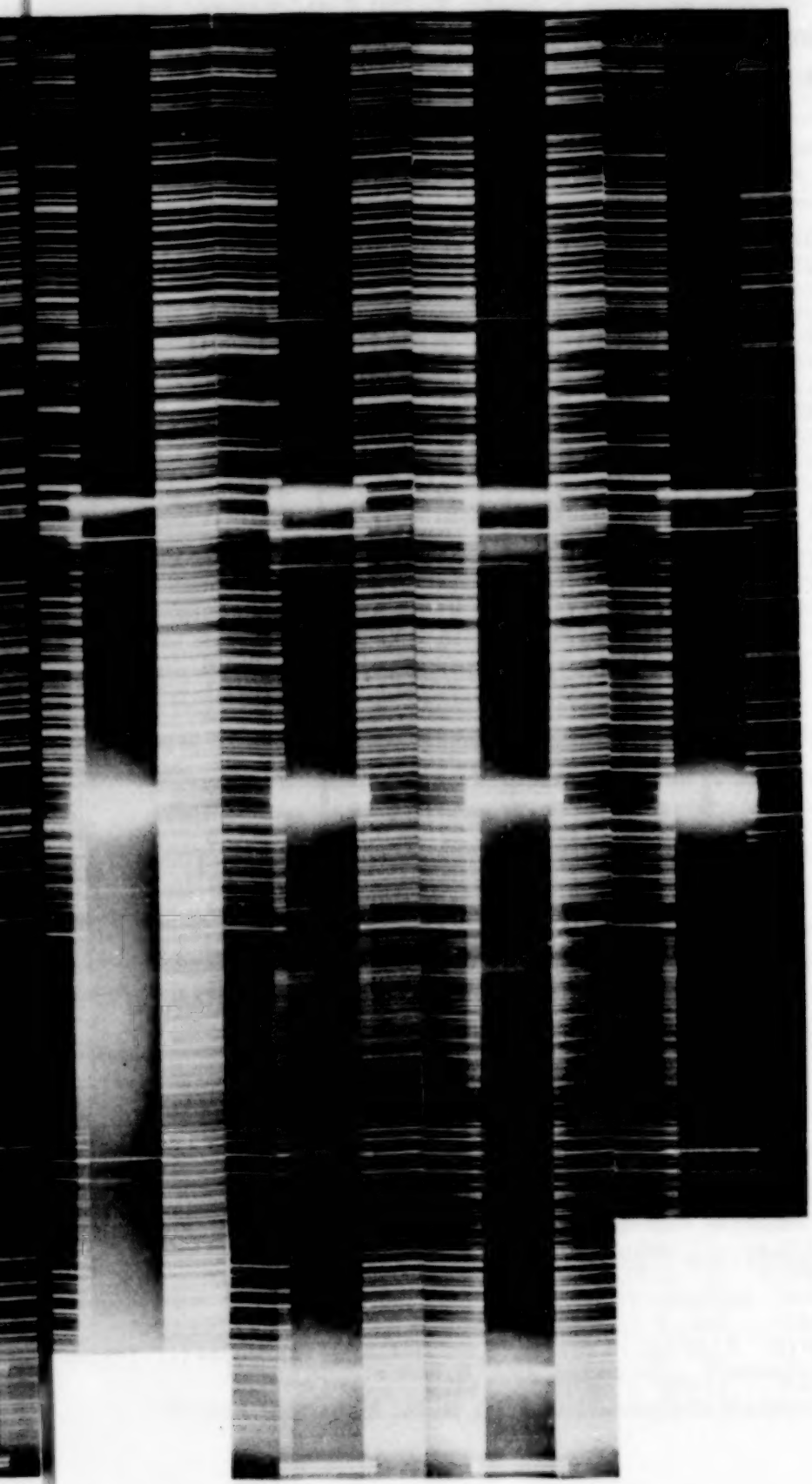


Fig. 1.
a) Quecksilberlampe, b) Benzol, c) Toluol, d) Äthylbenzol, e) Äthylchlorid, f) Äthylbromid, g) Allylchlorid, h) n-Propylchlorid, i) n-Propylbromid.

scheinlichkeit, daß die Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 27290{,}3$ der Erreger der ersten Linie und die Qnecksilberlinie $\nu_{Hg} = 27388{,}5$ der Erreger der zweiten Linie ist. Man erhält dann die Ramanfrequenzen 3046,1

Tabelle 1. Benzol.

λ_{Hg}	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	$\Delta\nu$
4347,50	22994,9	5045,82 (0)	19812,5	3182,4
4358,34	22937,8	5029,68 (3)	19876,1	3061,7
4358,34	22937,8	5025,81 (2)	19891,4	3046,4
4358,34	22937,8	5000,93 (1)	19990,4	2947,4
4358,34	22937,8	4686,23 (2)	21332,7	1605,1 |
4077,84	24515,7	4686,23 (2)	21332,7	3183,0 |
4358,34	22937,8	4681,77 (2)	21353,0	1583,6 |
4077,84	24515,7	4681,77 (2)	21353,0	3162,7 |
4077,84	24515,7	4659,48 (2)	21455,2	3060,5
4077,84	24515,7	4656,91 (0)	21467,1	3048,6
4046,80	24703,8	4645,82 (1)	21518,3	3185,5
4046,80	24703,8	4641,65 (1)	21537,7	3166,1
4046,80	24703,8	4619,03 (4)	21643,2	3060,6
4046,80	24703,8	4615,97 (2)	21657,5	3046,3
4046,80	24703,8	4594,33 (3)	21759,5	2944,3 |
4358,34	22937,8	4594,33 (3)	21759,5	1178,3 |
4358,34	22937,8	4555,18 (5)	21946,5	991,3
4347,50	22994,9	4543,44 (1)	22003,3	991,6
4339,25	23038,7	4534,51 (0)	22046,6	991,1
4358,34	22937,8	4526,09 (1)	22087,5	850,3
4358,34	22937,8	4476,64 (2)	22331,4	606,4
		4386,09 (0)	22792,7	?
4046,80	24703,8	4327,59 (0)	23100,8	1603,0
4046,80	24703,8	4323,95 (1)	23120,2	1583,6
4108,12	24334,9	4282,74 (0)	23342,6	992,3
4077,84	24515,7	4249,72 (3)	23524,1	991,6 |
4046,80	24703,8	4249,72 (3)	23524,1	1179,7 |
4046,80	24703,8	4215,74 (5)	23713,6	990,2
4046,80	24703,8	4190,58 (0)	23856,0	847,8
4077,84	24515,7	4180,91 (0)	23911,2	604,5
4358,34	22937,8	4177,80 (0)	23929,0	−991,2
4046,80	24703,8	4148,04 (2)	24100,8	603,0
3663,27	27290,3	4143,64 (0)	24126,3	3164,0
3654,83	27353,4	4136,61 (1)	24167,3	3186,1
3650,14	27388,5	4130,71 (1)	24201,8	3186,7
3663,27	27290,3	4125,98 (4)	24229,6	3060,7 |
3650,14	27388,5	4125,98 (4)	24229,6	3158,9 |
3663,27	27290,3	4123,49 (0)	24244,2	3046,1
3654,83	27353,4	4115,57 (4)	24291,0	3062,4
3654,83	27353,4	4113,01 (0)	24306,0	3047,4
3650,14	27388,5	4109,43 (4)	24326,8	3061,7
3654,83	27353,4	4096,21 (1)	24405,7	2947,7
3650,14	27388,5	4090,36 (2)	24440,6	2947,9

$\Delta\nu$	3184,8	3162,9	3061,3	3046,9	2946,8	1604,1
λ in μ	3,140 (2)	3,162 (1)	3,267 (4)	3,282 (1)	3,394 (2)	6,234 (1)
$\Delta\nu$	1583,6	1179,0	991,3	849,1	604,6	
λ in μ	6,315 (1)	8,48 (1)	10,09 (5)	11,78 (0)	16,54 (2)	

Tabelle 2. Die Wellenlängen (in μ) der Ramanlinien des Benzols.

Raman und Krishnan	Daure	Pringsheim und Rosen	Wood	Dadieu und Kohlrausch	Fujioka	Söderqvist	Ultrarote Messungen
			37,6				
16,52 (1)	16,4	16,26 (3)	16,55	16,53 (4)	16,48	16,54 (2)	
							12,95 (2)
							12,45 (0)
11,78 (0)	11,9	11,53 (2)	11,79	11,79 (2)	11,79	11,78 (0)	11,8 (2)
10,09 (10)	10,1	10,48 (4)	10,11	10,05 (10)	10,07	10,09 (5)	10,3 (2)
							9,78 (5)
8,57 (2)	8,5	8,45 (3)	8,47	8,45 (3)	8,47	8,48 (1)	8,67 (4)
							7,8 (0)
				7,34 (0)			7,25 (0)
		6,76 (2)					6,75 (5)
		6,28 (2)	6,30		6,31	6,315 (1)	
6,28 (1)	6,3			6,26 (3)			
		6,23 (2)	6,25		6,21	6,234 (1)	6,2 (0)
							5,5 (1)
							4,9 (0)
							4,4 (0)
				3,40 (5)		3,394 (2)	
					3,28	3,282 (1)	
3,27 (10)	3,27	3,27 (3)	3,27	3,27 (8)	3,27	3,267 (4)	3,25 (4)
						3,162 (1)	
						3,140 (2)	

bzw. 2947,9. Diese Ramanfrequenzen sind in mehreren Fällen wiedergefunden worden. Wood gibt auch eine verschobene Linie mit der Wellenlänge 4594,7 Å, der Wellenzahl 21758,1 cm^{-1} entsprechend, an. Diese Linie wird von der Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 22938{,}3$ erregt, also soll die Ramanfrequenz $= 1180{,}2\,cm^{-1}$ werden und nicht 1170,2, wie versehentlich angegeben ist. Dieser Wert entspricht der Wellenlänge 8,47 μ und zeigt gute Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit erhaltenen Wert.

Dadieu und Kohlrausch geben eine Ramanfrequenz $= 1363$, der Wellenlänge 7,34 μ entsprechend, an, die von keinem anderen Beobachter gefunden ist. Diese Ramanfrequenz haben sie aus zwei verschobenen Linien mit den Wellenzahlen 21578 und 23340 cm^{-1} berechnet. Die zweite dieser Linien ist auch in der vorliegenden Arbeit gefunden, $\nu_{Ra} = 23342{,}6\,cm^{-1}$, aber es ist von mir angenommen, daß die Quecksilberlinie mit der Wellenzahl 24334,9 der Erreger dieser Linie ist, also $\Delta\nu = 992{,}3$. Die erste Linie dagegen habe ich nicht finden können.

Pringsheim und Rosen geben eine Ramanfrequenz $= 1479$, die Wellenlänge 6,76 μ, an. Diese Ramanlinie haben sie aus den beiden

verschobenen Linien mit den Wellenzahlen 21521 und 21456 cm^{-1} berechnet, welche sie als erregte Linien der beiden Quecksilberlinien $\nu_{Hg} = 22995$ und 22838 erklären. Allerdings ist dann das Ausbleiben des entsprechenden zu der Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 24704$ gehörigen Trabanten schwer zu verstehen. In vorliegender Arbeit sind die beiden Linien mit den Wellenzahlen 21518,3 und 21455,2 ausgemessen, aber es ist angenommen, daß die erste Linie von der Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 24703{,}8$ und die zweite von $\nu_{Hg} = 24515{,}7\ cm^{-1}$ erregt wird. In diesem Falle werden die Ramanfrequenzen 3185,5 und 3060,5 cm^{-1}, welche Werte mehrfach auftreten. Daß einige Beobachter nur eine Ramanlinie mit der Wellenlänge von ungefähr 6,3 μ gefunden haben, kommt wahrscheinlich daher, daß die Dispersion in diesen Fällen nicht genügend groß war, um die beiden Linien zu trennen. Aus demselben Grunde sind die beiden Ramanlinien 3,27 μ und 3,28 μ nicht getrennt. Diese beiden letzten Linien hat auch Fujioka in einer kürzlich erschienenen Arbeit nachgewiesen. Dadieu und Kohlrausch geben eine Ramanlinie mit der Wellenlänge 3,40 μ an, welche sie in ihrer Arbeit eingehend diskutiert haben. Die entsprechende Ramanfrequenz habe auch ich vielmals erhalten

In vorliegender Arbeit werden zwei Ramanlinien angegeben, die bei früheren Autoren nicht vorkommen. Die Wellenlängen dieser Linien sind 3,140 und 3,162 μ und die Ramanfrequenzen 3184,8 und 3162,9 cm^{-1}. Die erste dieser Ramanfrequenzen ist aus fünf verschobenen Linien berechnet, die Wellenzahlen dieser Linien sind 19812,5, 21332,7, 21518,3, 24167,3 und 24201,8 cm^{-1}. Die andere der erhaltenen Ramanfrequenzen ist aus folgenden vier Linien 21353,0, 21537,7, 24126,3 und 24229,6 cm^{-1} berechnet. Diese Ramanfrequenzen erklären auch einige sonst merkwürdige Intensitätsverhältnisse, die z. B. Dadieu und Kohlrausch erhalten haben. Sie haben eine verschobene Linie mit der Wellenzahl 21346 cm^{-1} ausgemessen und als Erreger dieser Linie die Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 22928$ angenommen. Die Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 24704\ cm^{-1}$ soll einen Trabanten mit ungefähr gleicher Intensität geben. Diese Linie haben sie auch mit der Wellenzahl 23120 cm^{-1} gefunden. Die Intensität der ersten verschobenen Linie ist jedoch viel größer als die der letzteren, und aus diesem Grunde muß man erkennen, daß die erste aus zwei nahe aneinander liegenden Linien besteht, um so mehr als sie diese Linie als breit bezeichnet haben. Die Annahme der obengenannten Ramanfrequenz erklärt das eigentümliche Intensitätsverhältnis dieser beiden Linien. Dadieu und Kohlrausch geben auch eine verschobene Linie mit der Wellenzahl 21526 cm^{-1} an, welche sie

Tabelle 3. Toluol.

λ_{Hg}	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	$\Delta\nu$
4358,34	22937,8	4685,76 (2)	21334,9	1602,9
4916,05	20335,5	4685,76 (2)	21334,9	— 999,4
4108,12	24334,9	4682,06 (0)	21351,7	2983,2
4077,84	24515,7	4658,16 (0)	21461,3	3054,4
4358,34	22937,8	4636,72 (1)	21560,6	1377,2
4046,80	24703,8	4617,30 (5)	21651,3	3052,5
4046,80	24703,8	4600,85 (4)	21728,6	2975,2
4358,34	22937,8	4600,85 (4)	21728,6	1209,2
4347,50	22994,9	4588,89 (5)	21785,2	1209,7
4358,34	22937,8	4588,89 (5)	21785,2	1152,6
4046,80	24703,8	4588,89 (5)	21785,2	2918,6
4358,34	22937,8	4563,14 (3)	21908,2	1029,6
4358,34	22937,8	4557,54 (5)	21935,0	1002,8
4347,50	22994,9	4550,38 (0)	21969,4	1025,5
4347,50	22994,9	4545,65 (1)	21992,6	1002,3
4339,25	23038,7	4536,60 (0)	22036,4	1002,1
4358,34	22937,8	4512,73 (5)	22152,9	784,9
4347,50	22994,9	4501,76 (0)	22206,9	788,0
4358,34	22937,8	4479,67 (0)	22316,5	621,3
4358,34	22937,8	4459,26 (3)	22418,5	519,3
4358,34	22937,8	4424,36 (0)	22602,0	331,8
4358,34	22937,8	4400,22 (1)	22719,4	218,4
4046,80	24703,8	4327,66 (0)	23100,4	1603,4
4077,84	24515,7	4289,07 (0)	23308,2	1207,5
4046,80	24703,8	4285,73 (1)	23326,4	1377,4
4046,80	24703,8	4254,55 (3)	23497,2	1206,6
4077,84	24515,7	4251,54 (2)	23514,0	1001,7
		4249,29 (0)	23526,4	?
4046,80	24703,8	4245,34 (1)	23548,3	1155,5
4046,80	24703,8	4222,43 (4)	23676,0	1027,8
4046,80	24703,8	4217,69 (5)	23702,7	1001,1
4077,84	24515,7	4212,95 (0)	23729,3	786,4
4046,80	24703,8	4179,28 (5)	23920,6	783,2
4046,80	24703,8	4151,13 (0)	24082,8	621,0
4358,34	22937,8	4139,98 (0)	24147,6	— 1209,8
4046,80	24703,8	4133,67 (2)	24184,5	519,3
3663,27	27290,3	4124,74 (2)	24236,9	3053,4
3654,83	27353,4	4114,18 (1)	24299,1	3054,3
4077,84	24515,7	4114,18 (1)	24299,1	216,6
3663,27	27290,3	4102,15 (1)	24370,4	2919,9
3654,83	27353,4	4102,15 (1)	24370,4	2983,0
4046,80	24703,8	4102,15 (1)	24370,4	333,4
3650,14	27388,5	4096,33 (0)	24405,0	2983,5
3654,83	27353,4	4091,74 (1)	24432,4	2921,0
3650,14	27388,5	4085,52 (1)	24469,6	2918,9

$\Delta\nu$	3053,7	2981,2	2919,6	1603,2	1377,3
λ in μ	3,275 (5)	3,354 (1)	3,425 (2)	6,238 (1)	7,261 (1)
$\Delta\nu$	1208,6	1154,1	1027,6	1001,6	785,6
λ in μ	8,27 (3)	8,67 (1)	9,73 (2)	9,98 (5)	12,73 (4)
$\Delta\nu$	621,2	519,3	332,6	217,5	
λ in μ	16,10 (0)	19,26 (2)	30,1 (0)	46,0 (1)	

Tabelle 4. Die Wellenlängen (in μ) der Ramanlinien des Toluols.

Daure	Pringsheim und Rosen	Dadieu und Kohlrausch	Ganesan und Venkateswaran	Fujioka	Söderqvist	Ultrarote Messungen
45,4	47,6	47,4 (4)	46,5 (2)	46,7	46,0 (1)	
			29,0 (1)		30,1 (0)	
19,2	19,42	19,34 (2)	19,23 (2)	19,12	19,26 (2)	
16,4	16,12	16,15 (2)	16,07 (1)	16,00	16,10 (0)	
			13,69 (0)			13,78 (5)
12,8	12,78	12,78 (4)	12,72 (4)	12,72	12,73 (4)	13,0 (1)
						12,03 (1)
						11,15 (1)
						10,6 (0)
10,0	10,18	9,98 (4)	9,94 (7)	9,95	9,98 (5)	10,2 (1)
9,7	9,77	9,74 (1)	9,71 (1)	9,78	9,73 (2)	9,73 (3)
						9,27 (3)
		8,67 (1)	8,60 (1)		8,67 (1)	8,54 (1)
8,3	8,28	8,28 (3)	8,27 (2)	8,26	8,27 (3)	8,4 (1)
						8,1 (1)
						7,7 (1)
	7,29	7,27 (1)	7,23 (1)	7,25	7,261 (1)	7,25 (2)
			6,99 (0)			6,86 (5)
			6,65 (0)			6,7 (0)
				6,28		6,45 (0)
6,3	6,24	6,25 (2)	6,24 (2)	6,22	6,238 (1)	6,2 (4)
						5,8 (0)
						5,51 (1)
						5,35 (1)
						5,1 (1)
						4,0 (0)
3,42	3,43	3,43 (0)	3,42 (0)	3,42	3,425 (2)	
		3,35 (0)			3,354 (1)	3,34 (4)
3,27	3,28	3,28 (5)	3,28 (7)	3,27	3,275 (5)	

nicht erklären können. Diese Linie ist in vorliegender Arbeit infolge der größeren Dispersion in zwei Linien zerlegt, nämlich $\nu_{Ra} = 21518{,}3$ und $\nu_{Ra} = 21537{,}7\,cm^{-1}$, welche die beiden vorgenannten Ramanfrequenzen geben, also wird die Linie $21526\,cm^{-1}$ dadurch erklärt.

Toluol. Die erhaltenen Resultate bei der Untersuchung von Toluol gehen aus Tabelle 3 hervor. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse einiger Beobachter zusammengestellt. Die Beobachter sind P. Daure (l. c.), P. Pringsheim und B. Rosen (l. c.), A. Dadieu und K. F. W. Kohlrausch (l. c.), A. S. Ganesan und S. Venkateswaran*, Fujioka (l. c.) und W. Coblentz (ultrarote Messungen).

Die Messungen von Dadieu und Kohlrausch und die meinigen sind in sehr guter Übereinstimmung. Diese Übereinstimmung ergibt sich sowohl aus den Zahlenwerten als auch daraus, daß wir hauptsächlich die-

* A. S. Ganesan und S. Venkateswaran, Ind. Journ. Phys. 4, 195, 1929.

selben Ramanlinien erhalten haben. In vorliegender Arbeit wird abweichend von ihren Resultaten eine Ramanlinie mit der Wellenlänge 30,1 μ und der Ramanfrequenz 333 cm^{-1} angegeben. Diese Ramanlinie ist jedoch sehr schwach. Daure sowie Pringsheim und Rosen teilen auch keine anderen Ramanlinien mit, dagegen fehlen bei ihnen einige der schwächsten Linien.

Ganesan und Venkateswaran dagegen geben in ihrer Arbeit drei Ramanlinien an, die keiner der anderen Beobachter erhalten hat. Die erste dieser Ramanlinien hat die Wellenlänge 13,69 μ, der Ramanfrequenz 730 cm^{-1} entsprechend Diesen Wert berechnen sie aus der verschobenen Linie mit der Wellenzahl 22208 cm^{-1} (der erregenden Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 22938\,cm^{-1}$). Die verschobene Linie gibt auch die Ramanfrequenz 787 cm^{-1}, von der Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 22995\,cm^{-1}$ erregt, welche Ramanfrequenz allein eine Linie von der erhaltenen Intensität liefern soll. Man muß es für sehr zweifelhaft halten, daß eine solche Ramanlinie wirklich existiert, um so mehr als diese Ramanfrequenz bei keiner anderen Quecksilberlinie gefunden ist. Daß man eine Linie mit dieser Wellenzahl bei direkten ultraroten Messungen erhalten hat, kann kaum als Beleg dienen, weil die Intensitäten der ultraroten Banden und die der entsprechenden Ramanlinien nicht in direktem Verhältnis zueinander stehen. Die Ramanlinien mit den Wellenlängen 6,99 μ und 6,65 μ, den Ramanfrequenzen 1431 und 1503 cm^{-1} entsprechend, haben sie aus den verschobenen Linien mit den Wellenzahlen 21507 und 21435 cm^{-1} berechnet. Sie haben also diese beiden Ramanfrequenzen von der Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 22938\,cm^{-1}$, aber nicht von der Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 24704\,cm^{-1}$ erregt erhalten. Auf solche Weise fehlt die erwünschte Kontrolle über die Existenz der beiden Ramanfrequenzen. Die beiden Linien mit den Wellenzahlen 21507 und 21435 cm^{-1} sind in vorliegender Arbeit nicht gefunden. Dagegen haben Ganesan und Venkateswaran keine Ramanlinie mit der Wellenlänge 3,35 μ angegeben, welche sowohl in der Arbeit von Dadieu und Kohlrausch als in vorliegender Arbeit gefunden ist. Die entsprechende Ramanfrequenz ist von mir aus vier verschobenen Linien berechnet. Man muß also die Existenz dieser Ramanlinie für gesichert halten.

Äthylbenzol. Die letzte in vorliegender Arbeit untersuchte aromatische Substanz ist Äthylbenzol. Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle 5 hervor. Der Ramaneffekt dieser Substanz ist früher von Ganesan und Venkateswaran (l. c.) untersucht. In Tabelle 6 werden ihre und meine Ergebnisse nebeneinander mitgeteilt.

Tabelle 5. Äthylbenzol.

λ_{Hg}	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	$\Delta\nu$
4358,34	22937,8	4997,20 (0)	20005,2	2932,6
4358,34	22937,8	4686,12 (3)	21333,2	1604,6
5460,72	18307,2	4681,40 (1)	21354,7	−3047,5
4077,84	24515,7	4658,11 (0)	21461,5	3054,2
4046,80	24703,8	4650,64 (0)	21496,0	3207,8
4077,84	24515,7	4632,02 (0)	21582,5	2933,2
4077,84	24515,7	4624,25 (0)	21618,6	2897,1
4046,80	24703,8	4618,86 (0)	21643,4	3060,4
4046,80	24703,8	4617,07 (3)	21652,4	3051,4
4046,80	24703,8	4613,09 (0)	21671,0	3032,8
4046,80	24703,8	4606,55 (0)	21701,7	3002,1
4358,34	22937,8	4599,20 (2)	21736,4	1201,4
4046,80	24703,8	4591,70 (1)	21771,9	2931,9
4046,80	24703,8	4584,74 (0)	21805,0	2898,8
4347,50	22994,9	4578,06 (0)	21837,0	1157,9
4358,34	22937,8	4570,16 (0)	21874,6	1063,2
4358,34	22937,8	4563,14 (2)	21908,2	1029,6
4358,34	22937,8	4557,53 (4)	21935,2	1002,6
4358,34	22937,8	4549,33 (0)	21974,8	963,0
4347,50	22994,9	4545,30 (0)	21994,3	1000,6
4339,25	23038,7	4536,40 (0)	22037,4	1001,3
		4524,26 (0)	22096,5	?
4358,34	22937,8	4509,46 (2)	22169,0	768,8
4358,34	22937,8	4479,36 (1)	22318,0	619,8
		4452,57 (0)	22452,5	?
4358,34	22937,8	4387,36 (0)	22786,1	151,7
4046,80	24703,8	4327,72 (2)	23100,1	1603,7
4046,80	24703,8	4253,32 (2)	23498,6	1205,2
4077,84	24515,7	4251,76 (1)	23512,8	1002,9
4046,80	24703,8	4245,32 (0)	23548,5	1155,3
4046,80	24703,8	4228,90 (0)	23639,8	1064,0
4046,80	24703,8	4222,78 (2)	23674,1	1029,7
4046,80	24703,8	4217,76 (4)	23702,3	1001,5
4046,80	24703,8	4211,42 (0)	23738,0	965,8
4046,80	24703,8	4176,72 (2)	23935,2	768,6
4046,80	24703,8	4151,08 (1)	24083,1	620,7
3663,27	27290,3	4151,08 (1)	24083,1	3207,2
3654,83	27353,4	4140,01 (0)	24147,4	3206,0
3650,14	27388,5	4134,78 (0)	24178,1	3210,4
3663,27	27290,3	4126,59 (0)	24226,8	3063,5
3663,27	27290,3	4124,88 (0)	24236,0	3054,3
3663,27	27290,3	4116,00 (0)	24288,3	3002,0
3654,83	27353,4	4116,00 (0)	24288,3	3065,1
3654,83	27353,4	4114,49 (0)	24297,3	3056,1
3650,14	27388,5	4109,91 (0)	24324,3	3064,2
3654,83	27353,4	4109,91 (0)	24324,3	3029,1
3650,14	27388,5	4104,76 (1)	24354,9	3033,6
3654,83	27353,4	4104,76 (1)	24354,9	2998,5
3663,27	27290,3	4099,73 (1)	24384,8	2905,5
3650,14	27388,5	4099,73 (1)	24384,8	3003,7
3654,83	27353,4	4093,80 (0)	24420,1	2933,3
3654,83	27353,4	4088,06 (1)	24454,4	2899,0
3650,14	27388,5	4088,06 (1)	24454,4	2934,1

λ_{Hg}	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	$\Delta\nu$
3650,14	27388,5	4083,72 (0)	24480,4	2908,1
4046,80	24703,8	4072,55 (0)	24547,5	156,3
3654,83	27353,4	3882,89 (0)	25747,9	1605,5
3650,14	27388,5	3877,39 (1)	25783,1	1605,4
3663,27	27290,3	3803,00 (1)	26287,5	1002,8

$\Delta\nu$	3207,9	3063,3	3052,7	3031,8	3001,8	2933,0
λ in μ	3,127 (0)	3,264 (0)	3,276 (3)	3,298 (0)	3,331 (0)	3,409 (1)
$\Delta\nu$	2901,7	1604,8	1203,3	1156,6	1063,6	1029,7
λ in μ	3,446 (0)	6,231 (2)	8,31 (2)	8,65 (0)	9,40 (0)	9,71 (2)
$\Delta\nu$	1002,0	964,4	768,7	620,3	154,0	
λ in μ	9,98 (4)	10,37 (0)	13,01 (2)	16,12 (1)	64,9 (0)	

Tabelle 6. Die Wellenlängen (in μ) der Ramanlinien des Äthylbenzols.

Ganesan u. Venkateswaran	Söderqvist	Ganesan u. Venkateswaran	Söderqvist
65,4 (4)	64,9 (0)	8,67 (0)	8,65 (0)
32,8 (0)		8,31 (2)	8,31 (2)
25,1 (0)		6,87 (0)	
22,4 (0)		6,22 (0)	6,231 (2)
18,6 (0)			3,446 (0)
16,16 (0)	16,12 (1)	3,41 (2)	3,409 (1)
12,99 (2)	13,01 (2)		3,331 (0)
10,29 (0)	10,37 (0)		3,298 (0)
9,94 (2)	9,98 (4)	3,27 (4)	3,276 (3)
9,70 (0)	9,71 (2)		3,264 (0)
	9,40 (0)		3,127 (0)

Man sieht, daß Ganesan und Venkateswaran mehrere Ramanlinien angeben, die in vorliegender Arbeit nicht erhalten sind, und umgekehrt sind einige von mir erhaltene Werte von ihnen nicht gefunden. Die Wellenlängen, die in beiden Untersuchungen vorkommen, zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung miteinander. Eine nähere Diskussion über die Unterschiede soll im folgenden gegeben werden.

Ganesan und Venkateswaran finden in ihrer Arbeit Ramanlinien mit den Wellenlängen 32,8 μ, 25,1 μ, 22,4 μ und 18,6 μ, den Ramanfrequenzen 305, 399, 447 und 539 cm^{-1} entsprechend, an. Die Ramanfrequenzen 305 und 399 haben sie aus zwei verschobenen Linien mit den Wellenzahlen 22633 und 22539 cm^{-1} erhalten. Als Erreger dieser Linien wird die Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 22938\ cm^{-1}$ angenommen. Diese zwei Linien treten in meiner Aufnahme nicht hervor, aber sie können möglicherweise von der Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 25592\ cm^{-1}$ erregt sein, wodurch die Ramanfrequenzen 2959 und 3053 cm^{-1} erhalten werden, die

als Trabanten anderer Quecksilberlinien auch auftreten. Die Ramanfrequenz 447 haben sie aus den beiden verschobenen Linien $\nu = 22491$ und $24236\,cm^{-1}$ berechnet, die andere Linie gibt die Ramanfrequenz $469\,cm^{-1}$. Die Differenz zwischen den Werten dieser Ramanfrequenzen ist zu groß, um als Meßfehler erklärt werden zu können. Die erste dieser verschobenen Linien ist nicht in vorliegender Untersuchung erhalten, aber die zweite ist als Trabant der Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 27290{,}3\,cm^{-1}$ angegeben, wodurch die früher genannte Ramanfrequenz $3053\,cm^{-1}$ noch einmal erhalten ist, welche Zuordnung eine bessere Erklärung der Linie $\nu = 24236\,cm^{-1}$ gibt. Die Ramanfrequenz $539\,cm^{-1}$ haben Ganesan und Venkateswaran aus der verschobenen Linie mit der Wellenzahl $24166\,cm^{-1}$ berechnet, sie haben also die Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 24704\,cm^{-1}$ als Erreger angegeben. In vorliegender Arbeit ist die obengenannte verschobene Linie mit der Wellenzahl 24178,1 mitgeteilt. und diese Linie erhält eine bessere Erklärung als Trabant der Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 27388{,}5\,cm^{-1}$, weil die in dieser Weise erhaltene Ramanfrequenz $3210\,cm^{-1}$ auch aus drei anderen verschobenen Linien berechnet ist.

Eine schwache Ramanlinie mit der Wellenlänge $9{,}40\,\mu$ und der Ramanfrequenz $1063{,}6\,cm^{-1}$ ist von mir angegeben, aber diese Linie ist sowohl von der Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 22937{,}8$ als von der Quecksilberlinie $\nu_{Hg} = 24703{,}8\,cm^{-1}$ erregt worden. Zwischen den Wellenlängen $3{,}12\,\mu$ und $3{,}45\,\mu$ sind von mir sieben Ramanlinien mitgeteilt. Ganesan und Venkateswaran geben jedoch nur die beiden kräftigsten an, was vielleicht größtenteils daher rührt, daß die Dispersion ihrer Platten nicht groß genug ist, um einige naheliegende Linien zu trennen. Jede Ramanfrequenz, die einer dieser Linien entspricht, ist wenigstens von drei Quecksilberlinien erregt worden. Diese Ramanfrequenzen geben auch, wie ich früher in einigen Fällen hervorgehoben habe, eine bessere Erklärung für einige in dem Ramanspektrum von Äthylbenzol auftretende Linien, als die von Ganesan und Venkateswaran mitgeteilten. Ganesan und Venkateswaran geben eine verschobene Linie mit der Wellenzahl $21478\,cm^{-1}$ an. Es ist mir gelungen, diese Linie in die beiden Linien $\nu = 21461{,}5$ und $21496{,}0\,cm^{-1}$ zu trennen. Erreger dieser Linien sind die Quecksilberlinien 24515,7 und $24703{,}8\,cm^{-1}$, und die erhaltenen Ramanfrequenzen sind dann 3054 und $3208\,cm^{-1}$.

Aliphatische Substanzen.

Die untersuchten aliphatischen Substanzen sind Äthylchlorid (Tabelle 7), Äthylbromid (Tabelle 8), Allylchlorid (Tabelle 9), normales

Tabelle 7. Äthylchlorid.

λ_{Hg}	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	$\Delta\nu$
5460,72	18307,2	5663,48 (1)	17651,9	655,3
4358,34	22937,8	5005,02 (1)	19974,1	2963,7
4358,34	22937,8	4997,15 (2)	20005,4	2932,4
4077,84	24515,7	4637,82 (0)	21555,5	2960,2
4077,84	24515,7	4632,06 (1)	21582,3	2933,4
4046,80	24703,8	4601,04 (0)	21727,7	2976,1
4046,80	24703,8	4598,51 (2)	21739,7	2964,1
4046,80	24703,8	4591,97 (3)	21770,7	2933,1
		4580,73 (0)	21824,1	?
4358,34	22937,8	4571,84 (1)	21866,5	1071,3
4339,25	23038,7	4550,20 (0)	21970,6	1068,1
4358,34	22937,8	4486,98 (3)	22280,1	657,7
		4423,20 (0)	22601,4	?
4358,34	22937,8	4386,61 (0)	22789,9	147,9
4347,50	22994,9	4376,92 (1)	22840,5	154,4
4358,34	22937,8	4376,92 (1)	22840,5	97,3
4046,80	24703,8	4230,00 (0)	23633,6	1070,2
4077,84	24515,7	4190,22 (0)	23858,1	656,6
4046,80	24703,8	4157,23 (3)	24047,5	656,3
3663,27	27290,3	4109,56 (0)	24326,4	2963,9
3663,27	27290,3	4104,72 (1)	24355,1	2935,2
3654,83	27353,4	4099,60 (1)	24385,5	2968,1
3650,14	27388,5	4095,52 (0)	24409,8	2977,7
3650,14	27388,5	4093,70 (3)	24420,7	2967,8
3654,83	27353,4	4093,70 (3)	24420,7	2932,7
3650,14	27388,5	4088,14 (3)	24453,9	2934,6
4046,80	24703,8	4062,76 (0)	24606,6	97,2

$\Delta\nu$	2976,9	2964,6	2933,6	1069,9	656,5	151,1	97,3
λ in μ . . .	3,359(0)	3,373(2)	3,401(2)	9,35(1)	15,23(3)	66,2(0)	103(0)

Tabelle 8. Äthylbromid.

λ_{Hg}	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	$\Delta\nu$
4358,34	22937,8	5005,47 (0)	19972,2	2965,6
4358,34	22937,8	4994,93 (1)	20014,3	2923,5
4046,80	24703,8	4598,95 (1)	21737,7	2966,1
4046,80	24703,8	4589,88 (1)	21780,7	2923,1
4358,34	22937,8	4570,09 (0)	21874,9	1062,9
4347,50	22994,9	4559,77 (0)	21923,4	1071,5
4358,34	22937,8	4559,77 (0)	21923,4	1014,4
4347,50	22994,9	4549,09 (0)	21975,9	1019,0
4358,34	22937,8	4467,38 (3)	22377,8	560,0
4358,34	22937,8	4414,19 (1)	22647,5	290,3
4358,34	22937,8	4386,39 (0)	22791,1	146,7
4077,84	24515,7	4304,94 (0)	23222,3	1293,4
4046,80	24703,8	4270,53 (0)	23409,4	1294,4
4077,84	24515,7	4255,35 (0)	23492,9	1022,8
4046,80	24703,8	4230,52 (0)	23630,9	1072,9
4077,84	24515,7	4173,08 (0)	23956,1	559,6

λ_{Hg}	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	$\Delta\nu$
4077,84	24515,7	4102,80 (1)	24366,5	149,2
3663,27	27290,3	4102,80 (1)	24366,5	2923,8
3654,83	27353,4	4099,38 (0)	24386,8	2966,6
4046,80	24703,8	4095,16 (0)	24412,0	291,8
3650,14	27388,5	4092,39 (1)	24428,5	2960,0
3654,83	27353,4	4092,39 (1)	24428,5	2924,9
3650,14	27388,5	4086,83 (1)	24461,7	2926,8
$\Delta\nu$	2964,6	2924,4	1293,9	1069,1
λ in μ	3,373 (1)	3,420 (1)	7,729 (0)	9,35 (0)
$\Delta\nu$	1018,7	559,8	291,1	148,0
λ in μ	9,82 (0)	17,86 (3)	34,4 (1)	67,6 (1)

Tabelle 9. Allylchlorid.

λ_{Hg}	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	$\Delta\nu$
5460,72	18307,2	5642,56 (0)	17717,4	589,8
5460,72	18307,2	5584,62 (0)	17901,1	406,1
4358,34	22937,8	5037,06 (0)	19847,0	3090,8
4358,34	22937,8	5019,42 (0)	19916,7	3021,1
4358,34	22937,8	5010,65 (0)	19951,6	2986,2
4358,34	22937,8	5004,26 (0)	19977,1	2960,7
4358,34	22937,8	4693,84 (3)	21298,2	1639,6
4077,84	24515,7	4650,61 (0)	21496,2	3019,5
4358,34	22937,8	4643,94 (2)	21527,0	1410,8
4077,84	24515,7	4637,67 (0)	21556,2	2959,5
4046,80	24703,8	4625,37 (1)	21613,5	3090,3
4358,34	22937,8	4618,59 (1)	21645,2	1292,6
4046,80	24703,8	4610,83 (2)	21681,7	3022,1
4358,34	22937,8	4610,83 (2)	21681,7	1256,1
4046,80	24703,8	4602,97 (1)	21718,6	2985,2
4046,80	24703,8	4596,95 (2)	21747,1	2956,7
		4578,88 (0)	21832,9	?
4358,34	22937,8	4543,75 (0)	22001,8	936,0
4358,34	22937,8	4502,47 (4)	22203,4	734,8
4347,50	22994,9	4491,16 (0)	22259,4	735,5
4358,34	22937,8	4473,30 (2)	22348,3	589,5
4358,34	22937,8	4437,86 (1)	22526,7	411,1
4358,34	22937,8	4414,17 (0)	22647,4	290,2
4347,50	22994,9	4403,95 (0)	22700,2	294,7
4046,80	24703,8	4334,51 (3)	23063,9	1639,9
4077,84	24515,7	4304,32 (0)	23225,7	1290,0
4077,84	24515,7	4298,13 (0)	23259,0	1256,7
4046,80	24703,8	4291,77 (2)	23293,5	1410,3
4046,80	24703,8	4269,96 (2)	23412,5	1291,3
4046,80	24703,8	4263,55 (1)	23447,7	1256,1
		4253,16 (1)	23505,0	?
4358,34	22937,8	4248,77 (0)	23529,7	— 591,9
4046,80	24703,8	4206,20 (0)	23767,4	936,4
4077,84	24515,7	4204,36 (0)	23777,8	737,9
4046,80	24703,8	4170,63 (4)	23970,2	733,6
4046,80	24703,8	4145,65 (2)	24114,6	589,2

λ_{Hg}	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	$\Delta\nu$
3663,27	27290,3	4119,56 (1)	24267,3	3023,0
3654,83	27353,4	4119,56 (1)	24267,3	3086,1
3650,14	27388,5	4114,48 (1)	24297,3	3091,2
4046,80	24703,8	4114,48 (1)	24297,3	406,5
3650,14	27388,5	4102,77 (1)	24366,7	3021,8
3650,14	27388,5	4097,52 (1)	24397,9	2990,6
3654,83	27353,4	4097,52 (1)	24397,9	2955,5
3650,14	27388,5	4092,21 (1)	24429,6	2958,9
3650,14	27388,5	3882,58 (2)	25748,7	1639,8
$\Delta\nu$	3089,9	3021,5	2987,1	2958,3	1639,8
λ in μ	3,236 (1)	3,310 (1)	3,348 (1)	3,380 (2)	6,098 (3)
$\Delta\nu$	1410,6	1291,3	1256,3	936,2	735,5
λ in μ	7,089 (2)	7,744 (1)	7,960 (1)	10,68 (0)	13,60 (4)
$\Delta\nu$	590,1	407,9	292,5		
λ in μ	16,95 (2)	24,5 (1)	34,2 (0)		

Tabelle 10. Normales Propylchlorid.

λ_{Hg}	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	$\Delta\nu$
5460,72	18307,2	5661,91 (0)	17656,7	650,5
5460,72	18307,2	5571,88 (0)	17942,1	365,1
4358,34	22937,8	5003,62 (0)	19979,6	2958,2
4358,34	22937,8	4998,24 (0)	20001,0	2936,8
4358,34	22937,8	4651,04 (0)	21494,2	1443,6
4077,84	24515,7	4637,19 (0)	21558,4	2957,3
4077,84	24515,7	4633,10 (0)	21577,4	2938,3
4077,84	24515,7	4627,75 (0)	21602,4	2913,3
4077,84	24515,7	4619,59 (0)	21640,6	2875,1
4046,80	24703,8	4610,55 (0)	21683,0	3020,8
4046,80	24703,8	4606,01 (0)	21704,3	2999,5
4046,80	24703,8	4600,75 (0)	21729,1	2974,7
4046,80	24703,8	4597,08 (1)	21746,4	2957,4
4046,80	24703,8	4592,46 (1)	21768,3	2935,5
4046,80	24703,8	4588,30 (0)	21788,1	2915,7
4046,80	24703,8	4579,70 (1)	21829,0	2874,8
4358,34	22937,8	4563,25 (1)	21907,7	1030,1
4347,50	22994,9	4551,57 (0)	21963,9	1031,0
4358,34	22937,8	4535,27 (0)	22042,9	894,9
4358,34	22937,8	4527,33 (0)	22081,6	856,2
4358,34	22937,8	4513,54 (1)	22149,0	788,8
4358,34	22937,8	4501,09 (1)	22210,2	727,6
4358,34	22937,8	4485,20 (2)	22289,0	648,8
4358,34	22937,8	4428,80 (1)	22572,8	365,0
		4386,23 (0)	22791,9	?
4046,80	24703,8	4297,88 (0)	23260,4	1443,4
4046,80	24703,8	4222,86 (1)	23673,6	1030,2
4046,80	24703,8	4198,63 (0)	23810,3	893,5
4046,80	24703,8	4191,85 (0)	23848,8	855,0
4077,84	24515,7	4189,03 (0)	23864,9	650,8
4046,80	24703,8	4179,98 (1)	23916,5	787,3

λ_{Hg}	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	$\Delta\nu$
4046,80	24703,8	4169,61 (1)	23976,1	727,7
4046,80	24703,8	4156,18 (3)	24053,6	650,2
3663,27	27290,3	4109,38 (0)	24327,5	2962,8
3663,27	27290,3	4105,65 (0)	24349,6	2940,7
3650,14	27388,5	4101,53 (0)	24374,0	3016,5
3650,14	27388,5	4098,52 (0)	24392,0	2996,5
3654,83	27353,4	4098,52 (0)	24392,0	2961,4
3650,14	27388,5	4094,95 (0)	24413,2	2975,3
3654,83	27353,4	4094,95 (0)	24413,2	2940,2
3650,14	27388,5	4092,32 (0)	24428,9	2959,6
3650,14	27388,5	4088,47 (0)	24451,9	2936,6
3650,14	27388,5	4084,96 (0)	24472,9	2915,6
3654,83	27353,4	4083,69 (0)	24480,6	2872,8

$\Delta\nu$	3018,7	2998,3	2975,0	2959,0	2937,9
λ in μ	3,313 (0)	3,335 (0)	3,361 (0)	3,380 (1)	3,404 (1)
$\Delta\nu$	2914,9	2875,2	1443,5	1030,7	894,2
λ in μ	3,431 (0)	3,478 (1)	6,927 (0)	9,70 (1)	11,18 (0)
$\Delta\nu$	855,6	788,1	727,7	650,1	365,0
λ in μ	11,69 (0)	12,69 (1)	13,74 (1)	15,38 (3)	27,4 (0)

Tabelle 11. Normales Propylbromid.

λ_{Hg}	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	$\Delta\nu$
4358,34	22937,8	5004,49 (0)	19974,2	2963,6
4347,50	22994,9	4998,20 (0)	20001,3	2993,6
4358,34	22937,8	4998,20 (0)	20001,3	2936,5
4358,34	22937,8	4648,85 (0)	21504,3	1433,5
4077,84	24515,7	4645,07 (0)	21521,8	2993,9
4077,84	24515,7	4632,63 (0)	21579,6	2936,1
4077,84	24515,7	4625,77 (0)	21611,6	2904,1
4358,34	22937,8	4616,28 (0)	21656,0	1281,8
4358,34	22937,8	4603,67 (0)	21715,3	1222,5
4046,80	24703,8	4597,74 (1)	21743,3	2960,5
4046,80	24703,8	4592,12 (1)	21769,9	2933,9
4046,80	24703,8	4584,32 (0)	21806,7	2897,1
4046,80	24703,8	4579,52 (0)	21829,9	2873,9
4358,34	22937,8	4562,19 (0)	21912,8	1025,0
4347,50	22994,9	4551,09 (0)	21966,2	1028,7
4358,34	22937,8	4523,38 (0)	22100,8	837,0
4358,34	22937,8	4511,23 (0)	22160,3	777,5
4358,34	22937,8	4484,90 (2)	22290,4	647,4
4358,34	22937,8	4468,03 (4)	22374,6	563,2
		4436,15 (0)	22535,4	?
4358,34	22937,8	4418,67 (1)	22624,4	313,4
		4386,52 (0)	22790,4	?
4358,34	22937,8	4299,79 (0)	23250,0	−312,2
4046,80	24703,8	4296,10 (0)	23270,0	1433,8
4046,80	24703,8	4269,04 (0)	23417,6	1286,2
4046,80	24703,8	4257,45 (0)	23481,3	1222,5

λ_{Hg}	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	$\Delta\nu$
4358,34	22937,8	4254,01 (0)	23500,3	−562,5
4046,80	24703,8	4221,84 (0)	23679,4	1024,4
4046,80	24703,8	4189,27 (0)	23863,5	840,3
4046,80	24703,8	4177,98 (0)	23928,0	775,8
4077,84	24515,7	4174,18 (0)	23949,7	566,0
4046,80	24703,8	4155,80 (1)	24055,8	648,0
4046,80	24703,8	4140,77 (4)	24143,0	560,8
3654,83	27353,4	4098,46 (2)	24392,3	2961,1
4046,80	24703,8	4098,46 (2)	24392,3	311,5
3650,14	27388,5	4098,46 (2)	24392,3	2996,2
3654,83	27353,4	4093,40 (1)	24422,5	2930,9
3650,14	27388,5	4093,40 (1)	24422,5	2966,0
3654,83	27353,4	4088,79 (1)	24450,0	2903,4
3650,14	27388,5	4088,79 (1)	24450,0	2938,5
$\Delta\nu$	2994,6	2962,8	2935,2	2901,5	2873,9
λ in μ	3,339 (0)	3,375 (1)	3,407 (1)	3,446 (0)	3,480 (0)
$\Delta\nu$	1433,7	1284,0	1222,5	1026,1	838,7
λ in μ	6,975 (0)	7,788 (0)	8,18 (0)	9,75 (0)	11,92 (0)
$\Delta\nu$	776,7	647,7	563,1	312,4	
λ in μ	12,87 (0)	15,44 (1)	17,76 (4)	32,0 (1)	

Propylchlorid (Tabelle 10) und normales Propylbromid (Tabelle 11). Diese Substanzen sind früher nicht untersucht.

Kurze Diskussion der Ergebnisse.

Die untersuchten Substanzen geben oft ähnliche Ramanfrequenzen, besonders wenn die Substanzen ähnliche Struktur haben. Schon Pringsheim und Rosen wiesen darauf hin, daß eine Ramanfrequenz ungefähr 3050 cm^{-1}, der Wellenlänge 3,3 μ entsprechend, immer in organischen Substanzen, die in ihrer Struktur die CH-Bindung haben, auftritt. Diese Wellenlänge ist jedoch bei den aromatischen und den aliphatischen Verbindungen ein wenig verschieden, indem die ersteren eine Wellenlänge von ungefähr 3,27 μ, die zweiten 3,37 μ geben. Die erhaltenen Resultate werden unten zusammengestellt, damit die Übereinstimmung besser hervortreten soll.

Benzol	3,267 μ 3,282 μ	Äthylbromid	3,373 μ
Toluol	3,275 μ	Allylchlorid	3,380 μ
Äthylbenzol	3,276 μ	n-Propylchlorid	3,380 μ
Äthylchlorid	3,373 μ	n-Propylbromid	3,375 μ

Weiter liefern die untersuchten aromatischen Verbindungen eine beinahe zweimal größere Wellenlänge. Diesen Wert zusammen mit den

Wellenlängen 10 μ und 16 μ geben Dadieu und Kohlrausch als charakteristische Werte der einfachen Ringbildung an. Werden diese erhaltenen Werte von Benzol und den beiden untersuchten Derivaten des Benzols nebeneinander gestellt, so erhält man eine Tabelle von folgendem Aussehen:

Benzol	6,234 μ	10,09 μ	16,54 μ
Toluol	6,238 μ	9,98 μ	16,10 μ
Äthylbenzol	6,231 μ	9,98 μ	16,12 μ

Man erkennt, daß auch hier die Übereinstimmung sehr gut ist.

Eine Ramanlinie, die auch oft vorkommt, hat die Wellenzahl ungefähr $= 2920\,cm^{-1}$ und die Wellenlänge 3,40 μ. Diese Ramanfrequenz wird erhalten, wenn die untersuchte Substanz die CH_3-Gruppe enthält. Die CH_3-Gruppe scheint also durch diese Ramanfrequenz charakterisiert. Die Wellenlängen der Substanzen, die diese Gruppen enthalten, sind:

Toluol	3,425 μ	Äthylbromid	3,420 μ
Äthylbenzol	3,409 μ	n-Propylchlorid	3,404 μ
Äthylchlorid	3,401 μ	n-Propylbromid	3,407 μ

In diesem Falle scheinen sowohl die aromatischen Verbindungen als die aliphatischen gleiche Wellenlängen zu geben, im Gegensatz zu der oben diskutierten Ramanlinie, die für die CH-Bindung charakteristisch ist.

In den in vorligender Arbeit untersuchten aromatischen Substanzen tritt auch eine Ramanlinie mit dem ungefähren Wert 8,5 μ auf. Benzol gibt nämlich die Wellenlänge 8,48 μ, Toluol die Wellenlänge 8,67 μ bzw. 8,27 μ und Äthylbenzol 8,65 μ bzw. 8,31 μ. Ob diese Wellenlängen dem Benzol und den Benzolderivaten charakteristisch sind oder nicht, kann nicht gesagt werden, bevor noch mehr aromatische Substanzen untersucht sind.

Die Substanzen der Fettreihe geben oft ähnliche Ramanlinien und dann besonders das Chlorid und Bromid desselben Radikals. So z. B. zeigen die beiden untersuchten normalen Propylhaloide folgende übereinstimmende Wellenlängen (die der CH-Bindung und der CH_3-Gruppe charakteristischen Wellenlängen sind hier nicht mit aufgeführt).

n-Propylchlorid	15,38	12,69	11,69	9,70	6,927	3,478	3,431	3,335
n-Propylbromid	15,44	12,87	11,92	9,75	6,975	3,480	3,446	3,340

Man sieht, daß die Werte der beiden Substanzen sehr nahe aneinander liegen, die größte Differenz ist nur ungefähr 0,2 μ, aber die

Wellenlängen des Bromids sind durchgehend größer als die des Chlorids, was wahrscheinlich von der verhältnismäßig größeren Masse des Broms herrührt.

Einige Wellenlängen scheinen auch den Chloriden und einige den Bromiden gemeinsam zu sein, aber der untersuchten Substanzen sind zu wenige, um einen Schluß auf die Ursache dieser oft hervortretenden Gleichheiten ziehen zu können.

Meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn, der mir diese Arbeit vorgeschlagen hat, möchte ich hier für sein hilfreiches Interesse meinen ergebensten Dank sagen. Auch dem Herrn Phil. Lic. Sven Fagerberg will ich hier für wertvolle Hilfe bestens danken.

Physikalisches Institut, November 1929.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung zu Berlin-Dahlem.)

Zur Kenntnis des Vergütungsvorganges in Legierungen.

I. Der Vorgang der Entmischung übersättigter β (Cu–Zn)-Mischkristalle durch Alterung bei verschiedenen Temperaturen*.

Von **M. Hansen** in Berlin-Dahlem.

Mit 28 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1929.)

Verfolgung der Alterung abgeschreckter Cu–Zn-Legierungen durch Aufnahme von Widerstandszeitkurven. — Einfluß von Temperatur, Übersättigungsgrad, Abschreckgeschwindigkeit und Abschrecktemperatur auf Art und Größe der Widerstandsänderungen. — Deutung der Ergebnisse. — Änderung der Härte abgeschreckter Cu–Zn-Legierungen in Abhängigkeit von Alterungstemperatur und Zusammensetzung.

Der zuerst an einigen Aluminiumlegierungen, insbesondere Duralumin, beobachtete Vergütungsvorgang** ist nicht mehr als eine Eigenart dieser Legierungen anzusehen; er tritt in allen Legierungen auf, die die notwendige und hinreichende Bedingung erfüllen, daß die Löslichkeit einer Kristallart in einer anderen mit fallender Temperatur abnimmt und daß der bei hoher Temperatur gelöste Anteil beim Abschrecken in Lösung bleibt***. Die durch Alterung (bei Raumtemperatur oder meistens erhöhter Temperatur) von solchen Legierungen, die durch Abschrecken bei hohen Temperaturen in den Zustand eines übersättigten Mischkristalls übergeführt sind, hervorgerufenen „anormalen“ **** Härte- und Festigkeitssteigerungen werden heute fast allgemein durch die beginnende hochdisperse Entmischung des übersättigten Mischkristalls, die offenbar zu

---

* Die vorliegende Untersuchung wurde in den Jahren 1927 und 1928 ausgeführt und war im Oktober 1928 experimentell abgeschlossen. Der Verfasser teilte die Ergebnisse im Kolloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für Metallforschung am 16. November 1928 mit (siehe ZS. f. Metallkunde **20**, 450, 1928; Metallwirtschaft **7**, 1276, 1928). Eine vorläufige Mitteilung ist erschienen in Naturwiss. **16**, 1024–1026, 1928. Die Veröffentlichung der gesamten Ergebnisse ist bisher aus äußeren Gründen unterblieben.

** Auch Veredelung, Alterungs- und Zeithärtung genannt.

*** Von dem eutektoiden Zerfall einer Kristallart in zwei andere Kristallarten, der unter geeigneten Bedingungen ebenfalls zu einer „Vergütung“ der Legierung führt, soll hier nicht die Rede sein.

**** Beim Glühen übersättigter Mischkristalle ist entsprechend der dabei auftretenden Entmischung eine Abnahme der Härte und Festigkeit zu erwarten. Für Anlaßtemperaturen, bei denen die Entmischung nach sehr kurzer Alterungszeit schon mikroskopisch sichtbar wird, trifft das auch von vornherein zu.

einer Erhöhung des Gleitwiderstandes infolge der mit der Ausscheidung verbundenen Gitterstörungen führt, erklärt (Theorie der kritischen Dispersion)*.

Über die zu Beginn der Alterung im Gitter sich abspielenden Vorgänge sei dabei nichts ausgesagt**. Für das etwas weiter fortgeschrittene Stadium der Vergütung bei relativ hohen Alterungstemperaturen ist durch Röntgenuntersuchungen an Cu–Be-Legierungen*** mit Sicherheit nachgewiesen, daß die Härte noch weiter ansteigt, nachdem die Linien der gelösten Kristallart im Röntgenbilde sichtbar geworden sind****. Hier ist die Vergütung also sicher an den Ausscheidungsvorgang der gelösten Kristallart gebunden. Bei tieferen Alterungstemperaturen gelingt der direkte Nachweis der sich ausscheidenden Kristallart nicht. Man beobachtet nur eine sich durch die Verbreiterung und Verwischung (zu größeren Gitterkonstanten hin) der Linien des Mischkristalls anzeigende Gitterstörung†, die ihre Ursache in einem Konzentrationsgefälle und Eigenspannungen — als Folge der beginnenden Ausscheidung der gelösten Kristallart — haben. Nach Überschreitung einer gewissen Alterungszeit, die mit der Höhe der Alterungstemperatur stark abnimmt, wird der Prozeß der Keimbildung der sich ausscheidenden Kristallart von dem Wachstumsprozeß der Keime übertroffen: Härte und Festigkeit nehmen nach Erreichung eines Höchstwertes wieder ab.

---

* P. D. Merica, R. G. Waltenberg und H. Scott, Scient. Papers Bureau of Standards Nr. 347, 1919.

** Ob eine Entscheidung darüber möglich ist, erscheint zum mindesten zweifelhaft, da die Entmischung im Gebiet atomarer Dispersion einsetzt. Vgl. die von W. Guertler (ZS. f. Metallkunde **21**, 5—6, 1929) und G. Masing (Wiss. Veröff. Siemenskonzern **8**, 187—196, 1929) entwickelten Vorstellungen. Nach O. Dahl, E. Holm und G. Masing (Wiss. Veröff. Siemenskonzern **8**, 154—186, 1929; ZS. f. Metallkunde **20**, 431—433, 1928) hat der Vergütungsvorgang bereits in seinem Anfangsstadium heterogenen Charakter (Keimbildung), während v. Göler und G. Sachs (Naturwiss. **17**, 309—312, 1929) annehmen, daß die der Entmischung vorausgehenden, in homogener Phase verlaufenden Vorgänge einen wesentlichen Anteil an der Vergütung haben.

*** O. Dahl, E. Holm und G. Masing, a. a. O.; siehe auch E. Schmid und G. Wassermann, Naturwiss. **14**, 980, 1926; Metallwirtschaft **8**, 1329—1335, 1929.

**** Außerdem tritt eine Verbreiterung der Linien des Mischkristalls auf, die von den genannten Verfassern als das Anzeichen eines Konzentrationsgefälles im Mischkristall gedeutet wird. Bei fortschreitender Alterung nimmt die Verbreiterung der Linien entsprechend einem Ausgleich der Konzentrationsunterschiede wieder ab.

† O. Dahl, E. Holm und G. Masing, l. c. M. L. V. Gayler und G. D. Preston, Journ. Inst. Metals **41**, 191—234, 1929; v. Göler und G. Sachs, l. c.

Neben der Härte und Festigkeit, deren Erhöhung das Kennzeichen des Vergütungsvorganges in allen Legierungen ist, können sich — wie besonders Untersuchungen an aluminiumreichen Legierungen und Cu–Be-Legierungen gezeigt haben — bei der Alterung übersättigter Mischkristalle auch noch andere Eigenschaften (elektrischer Widerstand, Dichte, Ätzangriff sowie magnetische Eigenschaften bei ferromagnetischen Legierungen) in einer Richtung ändern, die der bei der Ausscheidung einer Phase zu erwartenden widerspricht. Alle diese „Anomalien", die übrigens zeitlich unabhängig voneinander verlaufen und nach gewissen Alterungszeiten vor den zu erwartenden Änderungen dieser Eigenschaften zurücktreten, sind, worauf besonders Masing* hingewiesen hat, nicht mehr als in Widerspruch mit der Ausscheidungstheorie zu betrachten, sondern als „Begleiterscheinungen einer hochdispersen Ausscheidung einer Kristallart anzusehen, die sich, der Eigenart der betreffenden Eigenschaft und den besonderen Bedingungen des Ausscheidungsvorganges entsprechend, bei verschiedenen Dispersitätsgraden bemerkbar machen".

Bereits Fraenkel und seine Mitarbeiter** hatten die Beobachtung der Widerstandsänderung benutzt, um in das Wesen der Duralumin-vergütung tiefer einzudringen. Die von ihnen bei der Vergütung bei Raumtemperatur gefundene Widerstandserhöhung geht nach sehr langen Alterungszeiten im Sinne der Ausscheidungstheorie wieder zurück*** Wird Duralumin bei erhöhter Temperatur gealtert, so fällt der Widerstand nach einem anfänglichen Anstieg in sehr viel kürzerer Zeit. Dem Duralumin analog verhalten sich die von Masing und Dahl**** eingehend untersuchten Cu–Be-Legierungen. Im Gegensatz dazu fällt bei den Ag–Cu-† und Pb–Sb-Legierungen†† der Widerstand unmittelbar

---

* G. Masing, Arch. Eisenhüttenwesen **2**, 185—194, 1928/29; Wiss. Veröff. Siemenskonzern **8**, 187—196, 1929; siehe auch W. Rosenhain, Journ. Iron Steel Inst. **110**, 178, 1924; R. S. Archer, Trans. Amer. Soc. Steel Treating **10**, 718—747, 1926.

** W. Fraenkel und R. Seng, ZS. f. Metallkunde **12**, 225—237, 1920; W. Fraenkel und E. Scheuer, ebenda **14**, 49—58, 1922.

*** C. S. Taylor, Trans. Amer. Soc. Steel Treating **10**, 742, 1926. Dasselbe wurde von v. Zeerleder und M. Bosshard (ZS. f. Metallkunde **19**, 467, 1927) an einer Al–Mg–Si-Legierung beobachtet. Nach 12monatiger Lagerung bei 20° war der Widerstand noch nicht wieder auf den Ausgangswert zurückgegangen.

**** O. Dahl, ZS. f. Metallkunde **20**, 22—24, 1928; G. Masing und O. Dahl, Wiss. Veröff. Siemenskonzern **8**, 126—141, 1929.

† W. Fraenkel, ZS. f. anorg. Chem. **154**, 386—394, 1926; W. Fraenkel und P. Schaller, ZS. f. Metallkunde **20**, 237—243, 1928.

†† R. S. Dean, L. Zickrick und F. C. Nix, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **73**, 505—529, 1926.

nach dem Beginn der Alterung; auch bei relativ niedrigen Alterungstemperaturen*.

Es hat danach den Anschein, daß die bei den genannten und einigen anderen analog aufgebauten Legierungen beobachtete Widerstandserhöhung, die als ein Maß für die Größe der Gitterstörung bei der beginnenden hochdispersen Entmischung anzusehen ist**, besonders dann — wenn nicht ausschließlich — eintritt, wenn sich Keime einer intermetallischen Verbindung bilden müssen, während bei der Ausscheidung von reinen Komponenten, wie im Falle der Ag–Cu- und Pb–Sb-Legierungen, ein sofortiger Widerstandsabfall entsprechend den bei der Löslichkeitsänderung zu erwartenden Verhältnissen erfolgt***. Das darüber vorliegende Tatsachenmaterial ist zwar vorerst noch sehr spärlich.

Wie weiter unten gezeigt wird, reagiert der elektrische Widerstand sehr empfindlich auf feinbauliche Änderungen, und die Verfolgung seiner Änderung, vornehmlich zu Beginn der Alterung, erweist sich als sehr geeignet, um einen Einblick — wenn auch nicht in das Wesen der beginnenden Entmischung — so doch in den zeitlichen Ablauf des Entmischungsvorganges zu gewinnen. Gleichzeitig verspricht die Beobachtung der Eigenschaftsänderungen während der Vergütung eine Vertiefung unserer Kenntnis der hochdispersen Phasen überhaupt.

Der Vergütungsvorgang in Kupfer–Zinklegierungen.

Der Vergütungsvorgang ist bisher nur an Legierungen näher studiert worden, die aus einem an Grundmetall reichen Mischkristall aufgebaut sind. Diese Legierungen haben das Raumgitter des Grundmetalls, in dem Atome von einem oder mehreren Zusatzmetallen durch Substitution von Atomen des Grundmetalls statistisch verteilt sind. (Ideale Mischkristalle.) Beim Altern scheidet sich — je nach der Konstitution der betreffenden binären Legierungsreihe — entweder das Zusatzmetall als solches oder als eine aus beiden Metallen gebildete intermediäre Kristallart

---

* Bei den Ag–Cu-Legierungen konnten vom Verfasser die Ergebnisse von Fraenkel-Schaller bestätigt und durch Messungen bei Anlaßtemperaturen unter 200° erweitert werden.

** Einen Ansatz zur Erklärung der Widerstandserhöhung bei der Vergütung von Cu–Be-Legierungen hat G. Masing gemacht (Wiss. Veröff. Siemenskonzern 8, 192—196, 1929).

*** Die dieser Auffassung entgegenstehende Beobachtung von O. Dahl (Wiss. Veröff. Siemenskonzern **6**, 222—229, 1927), wonach bei der Alterung von Cu–Mg-Legierungen bei 400° keine Widerstandserhöhung stattfindet, wird auf die relativ hohe Alterungstemperatur zurückzuführen sein.

(Verbindung) aus. Bei analog aufgebauten ternären Mischkristallen kann sich unter anderem eine aus beiden Zusatzmetallen bestehende Kristallart oder eine ternäre Kristallart intermediärer Zusammensetzung ausscheiden.

Im Hinblick auf die bei der Alterung übersättigter idealer Mischkristalle gesammelten Erkenntnisse war es interessant, den Ablauf der hochdispersen Entmischung mit Hilfe von Widerstandsmessungen in solchen Legierungen zu verfolgen, die im abgeschreckten Zustande aus einem übersättigten Mischkristall intermediärer Zusammensetzung bestehen. Zu diesen Legierungen gehören die Kupfer-Zinklegierungen des ($\alpha + \beta$)-Gebietes mit 61,0 bis 54,3 % Cu, die nach dem Zustandsdiagramm (Fig. 1) durch Abschrecken bei Temperaturen oberhalb der

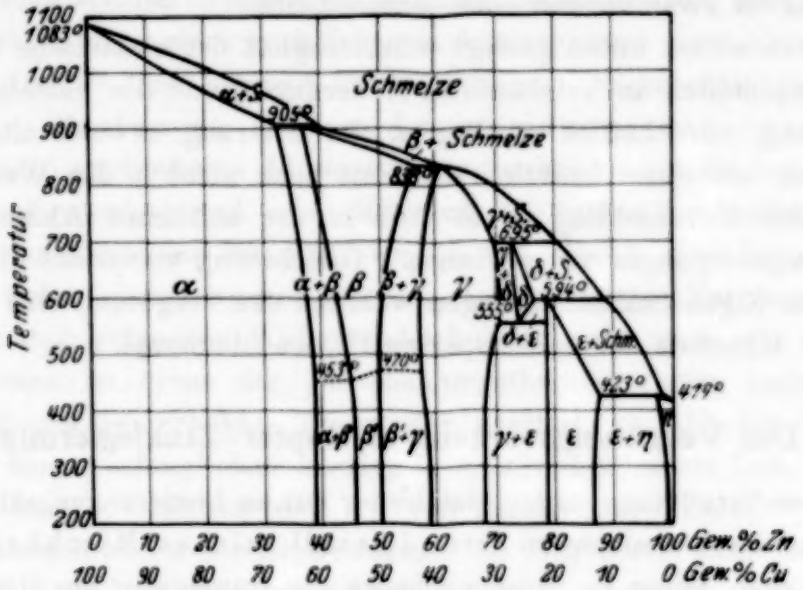


Fig. 1.
Zustandsdiagramm der Kupfer-Zinklegierungen.

β ($\alpha + \beta$)-Grenzkurve in den Zustand eines bei Raumtemperatur übersättigten β-Mischkristalls überführt werden und die sich durch darauffolgendes Anlassen bei erhöhter Temperatur unter Ausscheidung des gesättigten α-Mischkristalls mit 61 % Cu entmischen. Aus zwei Gründen war zu vermuten, daß die die hochdisperse Entmischung begleitende Widerstandsänderung in anderer Weise erfolgen würde als bei der Vergütung der bisher untersuchten Legierungen.

1. Das Raumgitter der lösenden β-Kristallart zeichnet sich durch eine geordnete Verteilung der Cu- und Zn-Atome aus; es besteht nach Westgren und Phragmén* aus zwei einfachen kubischen Gittern, die

* A. Westgren und G. Phragmén, Phil. Mag. **50**, 311—341, 1925.

einander zentrieren (CsCl-Struktur*). Beim Altern müssen sich in diesem Gitter Keime des α-Mischkristalls (Kupfergitter mit statistisch verteilten Zn-Atomen) bilden, ein Vorgang, der von dem bei der Entmischung idealer Mischkristalle auftretenden durchaus verschieden ist.

2. Während eine Legierung im Zustande eines übersättigten idealen Mischkristalls stets einen höheren Widerstand (bei Raumtemperatur) besitzt als im entmischten (Gleichgewichts-) Zustande, verhalten sich die zu betrachtenden Kupfer-Zinklegierungen gerade umgekehrt. Nach Messungen von Matsuda** ändert sich der Widerstand dieser Legierungen nach dem Abschrecken bei verschiedenen Temperaturen in der in Fig. 2 wiedergegebenen Weise: Eine im Zustandsgebiet des β-Mischkristalls abgeschreckte Legierung hat einen kleineren Widerstand als im vollkommen entmischten Zustande***. Im fortgeschrittenen Stadium der Vergütung, besonders bei höheren Alterungstemperaturen, ist also eine Annäherung an den höheren Widerstand der im Gleichgewicht befindlichen Legierung zu erwarten.

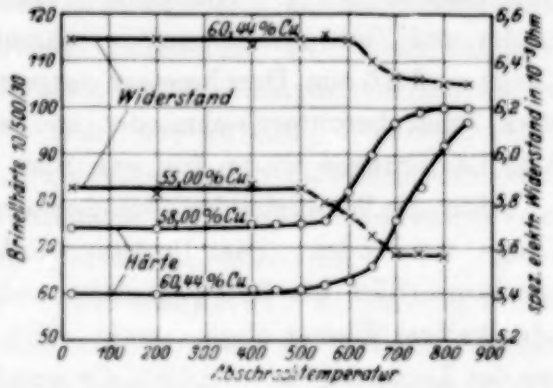


Fig. 2. Härte und Widerstand von Cu—Zn-Legierungen mit 60,44 % und 58,00 % Cu nach dem Abschrecken bei verschiedenen Temperaturen (nach Matsuda).

Wärmebehandlung: Bei 700° geglüht, langsam im Ofen erkalten gelassen und darauf 30 Minuten bei Temperaturen zwischen 200° und 850° geglüht und in Wasser abgeschreckt.

Eine Beeinflussung der Widerstandsänderung während der Vergütung durch die im β-Mischkristall stattfindende „Umwandlung" bei 453° ist nicht zu erwarten, da diese Umwandlung keine Phasenumwandlung ist und durch Abschrecken nicht übersprungen werden kann****. In der Tat konnte bei der Alterung (bei 175, 200 und 225°) einer bei 800° abgeschreckten Legierung mit 52,17 % Cu, die bei allen Temperaturen

---

* Die β-Kristallart ist danach als ein Mischkristall auf der Basis der Verbindung CuZn (49,3 % Cu) anzusehen.

** T. Matsuda, Journ. Inst. Metals **39**, 67—108, 1928.

*** Das geht auch aus dem Verlauf der Widerstandsisotherme für 20° hervor (J. L. Haughton und W. T. Griffiths, Journ. Inst. Metals **34**, 245—253, 1925).

**** Eine Zusammenfassung der die Umwandlung im β-Mischkristall behandelnden Arbeiten siehe bei O. Bauer und M. Hansen, Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen, eine Monographie, Berlin, J. Springer, 1927. Vgl. auch C. H. Johansson, Ann. d. Phys. **84**, 976—1008, 1927.

zwischen Raumtemperatur und Solidustemperatur nur aus β-Mischkristallen besteht, keine Änderung des Widerstandes beobachtet werden*.

1. Änderung des elektrischen Widerstandes während der Alterung.

a) Experimentelles. Ein Teil der Legierungen lag in Form hartgezogener, aus reinen Ausgangsstoffen hergestellter Drähte von 5 mm Durchmesser vor**. Die übrigen Legierungen wurden aus Elektrolytkupfer und Zink „Kahlbaum" erschmolzen, zu Rundstäben von 150 mm Länge und 15 mm Durchmesser vergossen (Eisenkokille) und darauf auf etwa 7 mm heruntergeschmiedet und auf 5 mm Durchmesser abgedreht. Alle Legierungen waren frei von Blei.

Für die Widerstandsmessungen wurden kleine Stäbchen von 60,3 mm Länge verwendet. Die Proben wurden bei hinreichend hohen Temperaturen (870 bis 820°) geglüht und möglichst schnell in Eiswasser oder kaltem Wasser abgeschreckt. Schnelles Abschrecken war besonders bei der Legierung mit 60,58% Cu unerläßlich, da sonst infolge der außerordentlich hohen Geschwindigkeit, mit der sich die Legierungen über 60% Cu schon während des Abschreckens entmischen***, der übersättigte Zustand nicht oder nur teilweise erhalten bleibt. Es würde dann die Voraussetzung für die Vergütbarkeit der Legierung entweder ganz fehlen****, oder der erhaltene Übersättigungsgrad würde demjenigen einer kupferärmeren Legierung entsprechen. Die Höhe der Abschrecktemperatur war, sofern eine Entmischung während der Abschreckung verhindert wurde, ohne Einfluß auf den Verlauf der Widerstandsänderung während der Alterung.

Das Altern erfolgte in elektrisch geheizten Ölbädern (bei 100 bis 225°) und Salzbädern (bei 250° und höheren Temperaturen). Die Temperaturschwankung war bei kurzen Glühungen nicht größer als $\pm 1°$,

---

* Die von Matsuda gefundenen Ergebnisse, wonach die in Fig. 2 dargestellten Kurven bei 453° keine diskontinuierliche Änderung des Widerstandes aufweisen, sind damit in Einklang.

** Der Hirsch, Kupfer- und Messingwerke, A.-G., Berlin, bin ich für die bereitwillige Herstellung der Drähte zu herzlichem Dank verpflichtet.

*** O. Bauer und M. Hansen, Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen, eine Monographie, S. 90 ff. Berlin, J. Springer, 1927; ZS. f. Metallkunde **19**, 423—434, 1927.

**** Bei den magnesiumreichen Mg—Cu-Legierungen ist eine Vergütung wegen der großen Entmischungsgeschwindigkeit des Mischkristalls unmöglich: M. Hansen, Journ. Inst. Metals **37**, 93—100, 1927; Mitt. Materialprüf. und K. W.-I. Metallforsch., Sonderheft **3**, 21—28, 1927.

bei längeren Glühdauern betrug sie etwa $\pm 3^0$. Von Zeit zu Zeit wurde die Alterung durch Abschrecken in Benzol bzw. Wasser unterbrochen und der Widerstand mit einer Thomsonbrücke von Siemens und Halske in Verbindung mit einem Spiegelgalvanometer gemessen. Zum Einspannen der Stäbchen diente eine aus vier Stahlschneiden bestehende Vorrichtung, die ein schnelles Arbeiten ermöglichte. Der Abstand der inneren Schneiden betrug 50,29 mm, der äußeren Schneiden etwa 54 mm. Die Proben wurden nach dem Abschrecken einige Zeit bei Raumtemperatur belassen und dann zwei- bis dreimal gemessen. Die Meßgenauigkeit betrug 0,12 bis 0,15%. Ein Eintauchen der Einspannvorrichtung in einen Vaselinölthermostaten stellte sich, wie an einigen Versuchsreihen gezeigt wurde, als unnötig heraus, da die Raumtemperatur nur sehr wenig schwankte und es nur auf die Feststellung der Widerstandsänderung ankam. Die Meßreihen waren sehr gut zu reproduzieren.

b) Der Einfluß der Alterungstemperatur. In den Fig. 3 bis 6 sind die Ergebnisse der Widerstandsmessungen* an vier Legierungen mit steigendem Übersättigungsgrad wiedergegeben**. Besonderer Wert wurde auf die Bestimmung der Widerstandsänderung am Anfang der Alterung gelegt.

Die für einige Anlaßtemperaturen gestrichelt eingezeichneten Kurven der gleichzeitigen Härteänderung sind für einen Vergleich mit dem Verlauf der Widerstandsänderung nicht geeignet, da die Härteänderungen an anderen Proben (Platten) verfolgt wurden. Die in einigen Fällen beobachtete auffallende Parallelität in der zeitlichen Änderung der beiden Eigenschaften ist wohl als mehr oder weniger zufällig anzusehen, zumal sich bei anderen Legierungen Widerstand und Härte unabhängig voneinander ändern.

Die Legierung mit 59,15% Cu. Aus Fig. 3 geht hervor, daß bei 400^0 sich der Widerstand in der nach Fig. 2 zu erwartenden Weise ändert, d. h. sich allmählich dem höheren Widerstandswert der vollkommen entmischten Legierung nähert, ohne ihn jedoch zu erreichen. Der spezifische Widerstand* $\left(\text{in } \frac{\text{Ohm} \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}\right)$ der Legierung nach dem

* In diesen und allen folgenden Figuren ist der Widerstand der jeweils verwendeten Probe in Ohm angegeben. Wegen geringer Unterschiede im Durchmesser der Proben, was schon durch die verschiedenen Anfangswerte des Widerstandes zum Ausdruck kommt, sind die Widerstandswerte absolut genommen nicht vergleichbar. Der daraus berechnete spezifische Widerstand macht keinen Anspruch auf große Genauigkeit.

** Der verschiedene und wechselnde Maßstab der Zeitachse ist zu beachten.

Abschrecken beträgt im Mittel 0,0543. Nach vierstündigem Anlassen auf 400° ist er auf 0,0588 gestiegen. Der fast gleiche Widerstand nach zehnstündigem Anlassen entspricht jedoch noch nicht dem Widerstand der völlig entmischten Legierung (Gleichgewichtszustand), denn darauf-

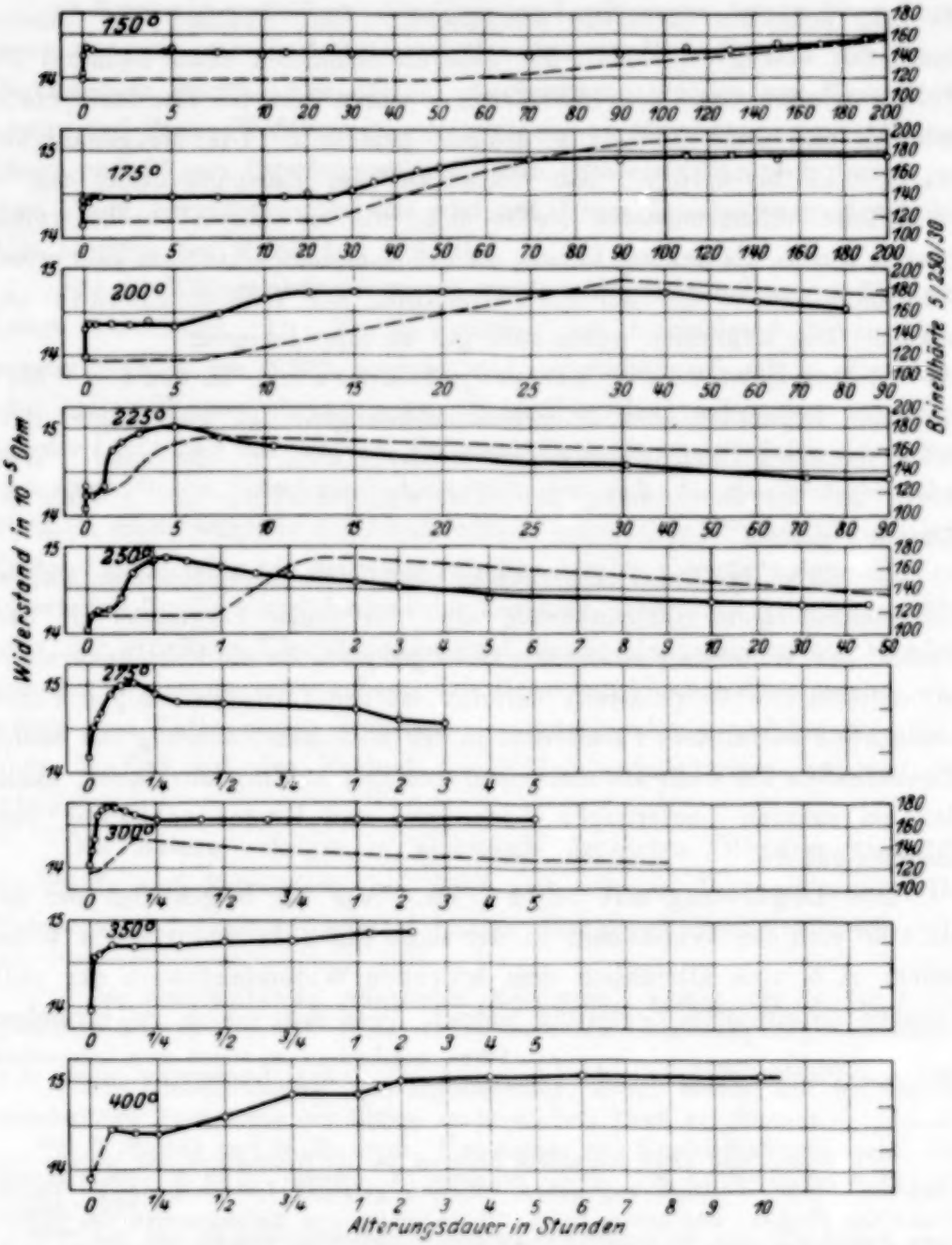


Fig. 3.
Änderung des Widerstandes einer abgeschreckten Cu—Zn-Legierung mit 59,15 % Cu während der Alterung bei verschiedenen Temperaturen.
Vorbehandlung: 1 Stunde bei 820° geglüht und abgeschreckt.

folgendes einstündiges Glühen bei 450° erhöhte den Widerstand weiter auf 0,0602, während die Legierung im Gleichgewichtszustand einen noch höheren Widerstand (rund 0,0650) haben müßte*.

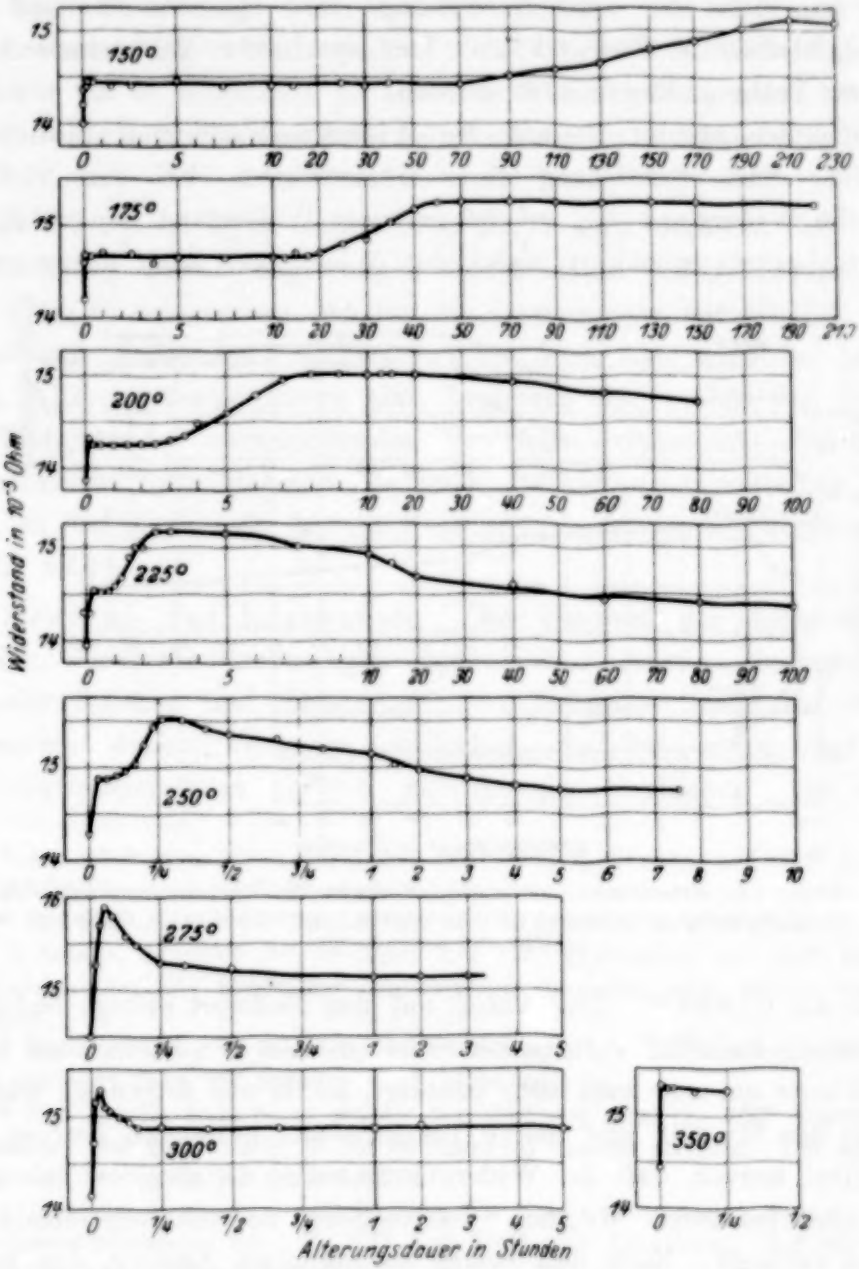


Fig. 4. Änderung des Widerstandes einer abgeschreckten Cu—Zn-Legierung mit 59,74 % Cu während der Alterung bei verschiedenen Temperaturen. Vorbehandlung: 15 Minuten bei 870° geglüht und abgeschreckt.

Bei 350° ist der Verlauf ähnlich, doch erreicht hier der Widerstand entsprechend der noch größeren Entfernung vom Gleichgewichtszustand

* J. L. Haughton und W. T. Griffiths, Journ. Inst. Metals **34**, 245—253, 1925.

einen etwas weniger hohen Wert (rund 0,0578 nach $2^1/_4$ Stunden). Auffallend ist der starke Anstieg bereits nach $^1/_2$ bis 1 Minute*.

Auch bei 300° steigt der Widerstand nach sehr kurzen Anlaßzeiten schnell an, fällt aber nach Erreichung eines Höchstwertes auf einen konstant bleibenden Endwert ab. Der spezifische Widerstand konnte bei dieser Probe nicht ermittelt werden.

Bei 275° ist der Verlauf der Widerstandsänderung ähnlich dem bei 300°. Nach Erreichung eines Höchstwertes, bei dem sich der spezifische Widerstand bis auf 0,0581 dem Widerstand der völlig entmischten Legierung nähert, sinkt der Widerstand nach dreistündigem

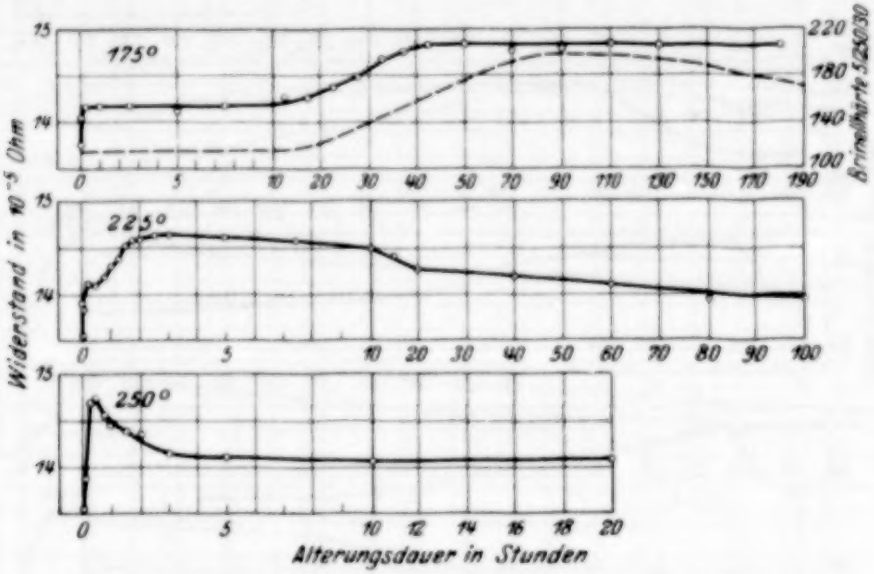


Fig. 5. Änderung des Widerstandes einer abgeschreckten Cu—Zn-Legierung mit 59,93 % Cu während der Alterung bei verschiedenen Temperaturen. Vorbehandlung: 15 Minuten bei 870° geglüht und abgeschreckt.

Anlassen auf 0,0564**. Der Abfall auf den Endwert erfolgt bedeutend langsamer als bei 300°. Bemerkenswert ist, daß der Widerstand in der ersten Minute um sehr viel mehr ansteigt, als in den folgenden Minuten.

Aus den für 250° und tiefere Temperaturen geltenden Kurven geht einwandfrei hervor, daß der Widerstandsanstieg in zwei — bei diesen Alterungstemperaturen deutlich voneinander zu unterscheidenden — Schritten verläuft. Nach dem ersten sprunghaften Anstieg, der bereits nach sehr kurzer Anlaßdauer beendet ist und dessen Größe von der Alterungstemperatur offenbar wenig abhängt, bleibt der Widerstand eine

* Während dieses kurzen Verweilens im Salzbad hat die Probe die gewünschte Temperatur naturgemäß eine bedeutend kürzere Zeit innegehabt.

** Bei längerer Alterung wird der Widerstand wahrscheinlich noch weiter fallen.

mit fallender Alterungstemperatur immer größer werdende Zeit konstant*. Die zweite bedeutend langsamer verlaufende Widerstandserhöhung ist um so größer und früher beendet**), je höher die Alterungstemperatur ist. Nach Erreichung eines Höchstwertes, der bei 200° und tieferen Temperaturen längere Zeit erhalten bleibt***, fällt der Widerstand ab — und zwar um so langsamer, je tiefer die Alterungstemperatur ist — und nähert sich allmählich einem für jede Temperatur charakteristischen Endwert****.

Die Legierungen mit 59,74, 59,93 und 60,58% Cu. Die bei der Alterung dieser Legierungen beobachteten Widerstandsänderungen (Fig. 4 bis 6) entsprechen den für die Legierungen mit 59,15% Cu beschriebenen Änderungen vollkommen†. Auch hier wird bei genügend tiefen Alterungstemperaturen eine Trennung der beiden die Erhöhung des Widerstandes verursachenden Vorgänge beobachtet. Bei höheren Temperaturen folgt dagegen die zweite Erhöhung unmittelbar auf die erste, so daß eine große Anzahl Messungen in kurzen Zeitabständen notwendig ist††.

Deutung der Ergebnisse. Die während der Alterung beobachteten Widerstandsänderungen (sprunghafter Anstieg, langsamer verlaufender Anstieg und Abfall auf den Endwert) lassen auf das Vorhandensein dreier Vorgänge schließen, die bei hinreichend tiefen Alterungstemperaturen zeitlich nacheinander verlaufen. Bei höheren

---

* Bei 250° etwa 10 Minuten, bei 225° etwa $^1/_2$ Stunde, bei 200° 5 Stunden, bei 175° 25 Stunden, bei 150° rund 100 Stunden.

** Bei 250° dauert der Anstieg auf den Höchstwert etwa 25 Minuten, bei 225° etwa $^1/_2$ Stunde, bei 200° $7^1/_2$ Stunden, bei 175° 45 Stunden, bei 150° länger als 80 Stunden. Auf die Größe der Widerstandsänderungen wird weiter unten eingegangen.

*** Bei 200° etwa 30 Stunden, bei 175° länger als 130 Stunden, bei 150° ist der Höchstwert nach 200 Stunden noch nicht erreicht.

**** Bei dieser Legierung wurde der Endwert nur bei 250° (nach 30 bis 40 Stunden) und 225° (nach 70 bis 90 Stunden) nahezu erreicht. Der spezifische Widerstand betrug 0,0554 bzw. 0,0557.

† Nur die Legierung mit 60,58% Cu macht hinsichtlich der Größe der Widerstandsänderungen bei 175, 275 und 300° eine Ausnahme. Auf die Ursache wird weiter unten eingegangen.

†† Wäre die Widerstandsänderung während der Alterung nicht nach jedesmaligem Abschrecken, sondern bei der Alterungstemperatur verfolgt worden, so wäre der erste sprunghafte Anstieg und bei höheren Temperaturen auch ein Teil des (durch die Entmischung hervorgerufenen) zweiten Anstieges der Beobachtung entgangen. In der Zeit, die zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes vor der ersten Messung notwendig ist, hätten sich diese Gitteränderungen bereits vollzogen.

Temperaturen dagegen werden die drei Vorgänge so stark beschleunigt, daß sie zum Teil gleichzeitig ablaufen. Es kommt also zu einer Überlagerung der einzelnen Widerstandsänderungen; man beobachtet gewisser-

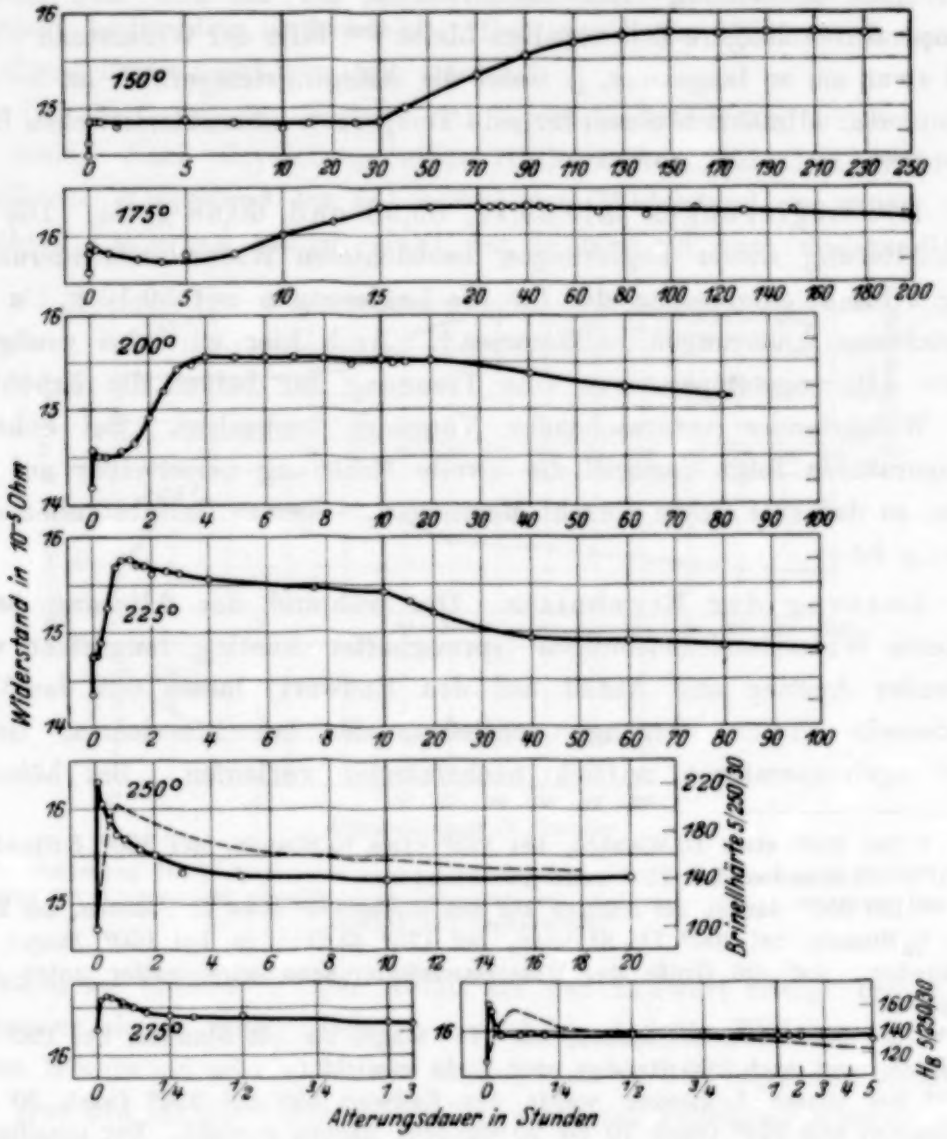


Fig. 6. Änderung des Widerstandes einer abgeschreckten Cu—Zn-Legierung mit 60,58 % Cu während der Alterung bei verschiedenen Temperaturen. Vorbehandlung: 15 Minuten bei 870° geglüht und abgeschreckt.

maßen ihre Differenz. Im folgenden soll versucht werden, für die einzelnen Stadien eine Deutung zu geben.

Die erste sprunghafte Erhöhung des Widerstandes wird durch einen Vorgang im Raumgitter hervorgerufen, der keinen Anteil an der Vergütung hat, da die Härte während dieser Zeit und der darauffolgenden Dauer des konstant bleibenden Widerstandes nicht ansteigt.

Da diese Gitteränderung der Vergütung vorausgeht und mit dieser nicht zusammenhängt — was auch aus der Trennung der beiden Prozesse durch eine Periode konstant bleibenden Widerstandes hervorgeht —, so wird man einen in homogener Phase verlaufenden Vorgang annehmen müssen. Durch die Auffindung eines solchen Vorganges hat die Auffassung, daß der Vergütungsvorgang bereits in seinem Anfangsstadium heterogenen Charakter hat (hochdisperse Entmischung, Keimbildung), sehr an Sicherheit gewonnen.

Über die Natur der in dem ersten Stadium der Alterung auftretenden Gitteränderung läßt sich auf Grund der Widerstandsmessungen natürlich nichts Genaues sagen, doch wird man eine Verteilungsänderung der Kupfer- und Zinkatome annehmen können, die röntgenometrisch nicht wahrnehmbar ist, da sie sich im Gebiet atomarer Dispersion abspielt. Die Beobachtung der Widerstandsänderung zeigt sich hier also der röntgenometrischen Verfolgung des Vergütungsvorganges überlegen.

Die Annahme, daß eine Änderung der Verteilung der Atome eine Störung des Gitters und damit einen erhöhten elektrischen Widerstand ergeben kann, erscheint einleuchtend, wenn man bedenkt, daß die Legierungen, die im abgeschreckten Zustand nur aus der β-Kristallart (Cs Cl-Struktur) bestehen, nach der Entmischung vorwiegend aus der α-Kristallart (kubisch-flächenzentriert) aufgebaut sind. Die untersuchten Legierungen mit 59,15, 59,74, 59,93 und 60,58 % Cu bestehen im Gleichgewichtszustand zu 72,5 bzw. 81,5, 84 und 94 % (!) aus α-Kristallen.

Sind es wirklich durch Verteilungsänderung der Atome entstandene Gitterstörungen, die den ersten sprunghaften Widerstandsanstieg herbeiführen, so ist zu erwarten, daß mit fortschreitender Alterung bei relativ hohen Temperaturen* die Störungen allmählich wieder beseitigt werden und damit ein Abfall des Widerstandes eintritt. In der Tat konnte in einem Falle (Fig. 14, Leg. 58,27 % Cu) ein deutlicher Abfall des Widerstandes (bis nahezu auf den Anfangswert) wahrgenommen werden, bevor der zweite Anstieg erfolgte**. Auch die bei den kupferreicheren Legierungen (Fig. 3 bis 6) in einigen Fällen*** beobachtete kleine Abnahme des Widerstandes unmittelbar nach seiner Erhöhung dürfte auf die Beseitigung von Gitterstörungen zurückzuführen sein. Der Widerstandsabfall kommt hier jedoch nicht voll zur Auswirkung, da in diesen

* Daß bei tieferen Temperaturen (150 bis 200°) die Spannungen erhalten bleiben, der Widerstand also über lange Zeit konstant bleibt, ist verständlich.

** Auf diese Kurven wird weiter unten (S. 486) eingegangen.

*** Vgl. insbesondere Fig. 3, Alterungstemperatur 225°.

Legierungen der die zweite Erhöhung verursachende Vorgang bereits nach kurzen Alterungszeiten einsetzt.

Durch Untersuchungen von Matsuda* wird die Existenz der auch bei relativ tiefen Temperaturen ziemlich schnell verlaufenden Gitteränderung bestätigt. Auf den Widerstandstemperaturkurven (Erhitzungsgeschwindigkeit 4° pro Minute) einer bei 700 bzw. 750, 800 und 850° abgeschreckten Legierung mit 60,44 % Cu (Fig. 7) treten bei etwa 110° kleine Widerstandserhöhungen** auf, die bei weiter steigender Temperatur nicht zurückgehen. Bei tieferen Temperaturen als 110° scheint die Änderung nicht merklich zu sein. Da der Übersättigungsgrad der bei 750 und 700° abgeschreckten Proben nach Fig. 1 von dem der bei 800 und 850° abgeschreckten verschieden ist, hat es den Anschein, als ob diese Temperatur von der Zusammensetzung des übersättigten Mischkristalls unabhängig ist, was ebenfalls im Sinne der oben gegebenen Deutung ist. Bei einer Legierung mit 58,00 Cu konnte der Widerstandsanstieg nicht gefunden werden.

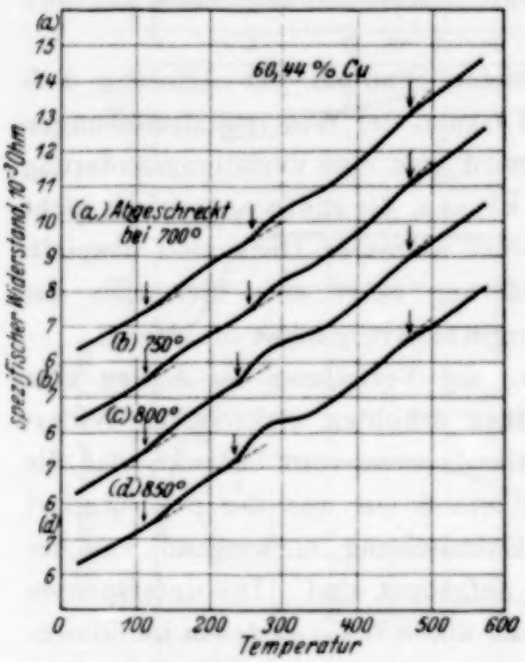


Fig. 7. Widerstandstemperaturkurven einer bei verschiedenen Temperaturen abgeschreckten Cu—Zn-Legierung mit 60,44 % Cu (nach Matsuda).

Der zweite Widerstandsanstieg ist auf den Entmischungsvorgang zurückzuführen, der bei tiefen Alterungstemperaturen erst nach einer mit fallender Alterungstemperatur stark zunehmenden Periode konstanten Widerstandes, der Induktionsperiode der Keimbildung, einsetzt. Bei höheren Temperaturen erfolgt die Keimbildung in ungleich kürzerer Zeit, so daß die Induktionsperiode fehlt und der zweite Widerstandsanstieg sich unmittelbar an den ersten schließt.

Infolge der Eigenart der hochdispersen Entmischung und den damit verbundenen inneren Spannungen tritt jedoch — in Analogie mit den an

* T. Matsuda, Journ. Inst. Metals **39**, 67—108, 1928. Die Arbeit wurde während der Durchführung der eigenen Untersuchungen veröffentlicht.

** Eine Deutung dieser Erscheinung gibt Matsuda nicht; er spricht von einer anormalen Änderung des Widerstandes, die nicht von einer Härteänderung begleitet sei.

anderen Legierungen gemachten Beobachtungen — eine „anormale" Widerstandserhöhung ein: Die Entmischung führt zu einem größeren Widerstand, als dem nach längeren Alterungszeiten erreichten Endzustand des Entmischungsvorganges bei der betreffenden Alterungstemperatur entspricht. Nach einer gewissen Zeit, in der der Ausscheidungsvorgang vor dem fast gleichzeitig einsetzenden Vorgang des Keimwachstums zurücktritt, muß also ein Abfall auf diesen Endwert erfolgen. Der Endwert selbst entspricht einem um so kleineren spezifischen Widerstand, je tiefer die Alterungstemperatur, d. h. je weniger fortgeschritten die Entmischung ist*. Der Widerstandsabfall muß also bei tiefen Alterungstemperaturen größer als bei höheren sein.

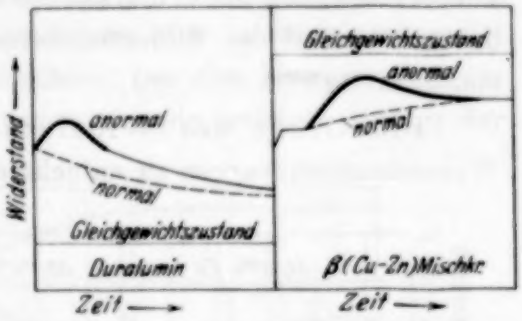


Fig. 8. Schematische Darstellung der Widerstandsänderung bei der Vergütung des Duralumins und übersättigter β(Cu—Zn)-Mischkristalle.

In Fig. 8 sind die bei der Alterung von Duralumin (und analog aufgebauter Legierungen) einerseits und von β (Cu—Zn)-Mischkristallen andererseits beobachteten Widerstandsänderungen schematisch dargestellt. Daraus geht hervor: 1. daß beim β-Messing — im Gegensatz zu den für Duralumin geltenden Verhältnissen — der Widerstandswert der abgeschreckten Legierung nach beendeter anormaler Änderung nicht wieder erreicht wird, da der Widerstand einer auch nur teilweise entmischten Legierung stets oberhalb des Widerstandes der abgeschreckten Legierung liegt; 2. daß beim Duralumin durch die anormale Widerstandserhöhung eine Entfernung vom Widerstand der im Gleichgewicht befindlichen Legierung eintritt, während sich beim β-Messing der Widerstand während der anormalen Änderung dem Widerstand der im Gleichgewicht befindlichen Legierung nähert und sich dann wieder davon entfernt. Die Größe der anormalen Widerstandserhöhung beim β-Messing stellt sich also als Differenz des gesamten Widerstandsanstieges (bis zum Höchstwert) und des normalen Widerstandsanstieges infolge der Entmischung (bis zum konstanten Endwert) dar.

Bei relativ hohen Alterungstemperaturen tritt in Analogie mit den Beobachtungen am Duralumin und anderen vergütbaren Legierungen keine anormale Widerstandserhöhung ein, da dann der Prozeß des Keim-

* Vgl. die oben angegebenen Werte des spezifischen Widerstandes.

wachstums vorherrscht und eine Verspannung des Raumgitters nicht mehr eintritt (vgl. die gestrichelten Kurven in Fig. 8).

Die durch die Ausscheidung der α-Kristallart hervorgerufene Erhöhung des Widerstandes ist auch auf den Widerstandstemperaturkurven der Fig. 7 zu sehen. Bei der von Matsuda* angewendeten Erhitzungsgeschwindigkeit beginnt der beschleunigte Widerstandsanstieg bei 240 bis 270° merklich zu werden. Er ist um so größer und beginnt bei um so tieferen Temperaturen, je größer der Übersättigungsgrad der Legierung ist, je mehr α-Kristalle sich also ausscheiden. Bei weiter steigender Temperatur geht die plötzliche Zunahme des Widerstandes wieder zurück**. Dieser Rückgang des Widerstandes ist mit unseren Beobachtungen, wonach der größte Teil des Widerstandsanstieges „anormal" ist, in bester Übereinstimmung***.

Die Größe der Widerstandsänderungen. Da die aus den Widerstandszeitkurven zu entnehmende Größe der Widerstandsänderungen

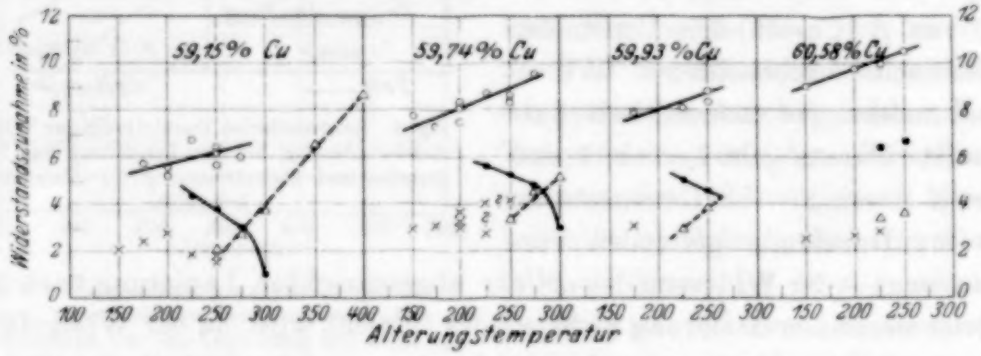


Fig. 9. Prozentuale Zunahmen des Widerstandes abgeschreckter Cu—Zn-Legierungen durch Alterung bei verschiedenen Temperaturen.

Zeichenerklärung: × Größe der sprunghaften Widerstandszunahme in Prozenten des Anfangswertes.
—⊙ Größe der gesamten Widerstandszunahme bis zum Höchstwert in Prozenten des Anfangswertes.
● Größe der Widerstandszunahme vom Endwert auf den Höchstwert in Prozenten des Endwertes.
—△ Größe der Widerstandszunahme bis zum Endwert in Prozenten des Anfangswertes.

nicht vergleichbar ist**** und eine hinreichend genaue Berechnung des spezifischen Widerstandes nur bei wenigen Proben möglich war, wurden

* T. Matsuda, l. c.

** Dieselben Beobachtungen hat übrigens schon früher O. W. Ellis gemacht (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **10**, 752—753, 1926).

*** Die bei etwa 460° auftretende Richtungsänderung zeigt das Ende der Umwandlung im β-Mischkristall an.

**** Vgl. Anm. *, S. 473.

die prozentualen Änderungen berechnet. Sie sind in Fig. 9 dargestellt. In einigen Fällen sind die Werte von zwei oder drei Bestimmungen eingetragen; sie geben einen Anhalt für die Größe der möglichen Abweichungen.

Der sprunghafte Anstieg (×) am Anfang der Alterung beträgt bei der Legierung mit 59,15% Cu rund 2%, für die Legierungen mit 59,74 und 59,93% Cu rund 3%. Bei der Legierung mit 60,58% Cu müßte die Erhöhung offenbar noch etwas größer sein. Der kleinere Wert (2,5 bis 2,8%) erklärt sich jedoch dadurch, daß man wegen der außerordentlich großen Geschwindigkeit, mit der sich diese Legierung während des Abschreckens entmischt, nicht immer eine wirksame Abschreckung in der Hand hatte. In keinem Falle gelang es, eine — wenn auch meist sehr geringe — mikroskopische Entmischung (an den Korngrenzen der β-Kristallite) zu verhindern*. Aus diesem Grunde weichen die mit der

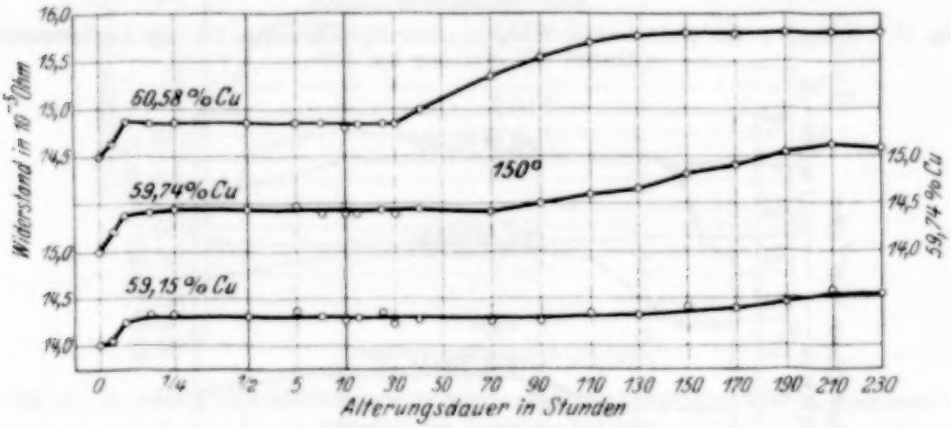


Fig. 10. Änderung des elektrischen Widerstandes abgeschreckter Cu—Zn-Legierungen während der Alterung bei 150°.

kupferreichsten Legierung gewonnenen Ergebnisse auch in einigen anderen Fällen hinsichtlich der Größe der Widerstandsänderungen von den Gesetzmäßigkeiten ab.

Die gesamte Widerstandszunahme in Prozenten bis zum Höchstwert des Widerstandes (⊙) wird bei allen vier Legierungen mit steigender Alterungstemperatur deutlich größer**. Da jedoch der Widerstand — im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Duralumin — nicht auf den Ausgangswert zurückkehrt, geben diese Werte kein Bild von dem

* Der erhaltene Übersättigungsgrad entspricht dem einer kupferärmeren Legierung.

** Sofern sie unter 275 bis 300° liegt, da bei höheren Temperaturen der den Widerstandsabfall auf den Endwert verursachende Vorgang überwiegt.

anormalen Widerstandsanstieg; dieser müßte ja auch mit steigender Alterungstemperatur abnehmen.

Als Maß für die anormale Widerstandserhöhung ist vielmehr die prozentuale Zunahme (●) des Widerstandes vom Endwert auf den Höchstwert anzusehen, die, wie zu erwarten, mit erhöhter Temperatur abnimmt. Es gilt also: Mit steigender Alterungstemperatur wächst der allein durch

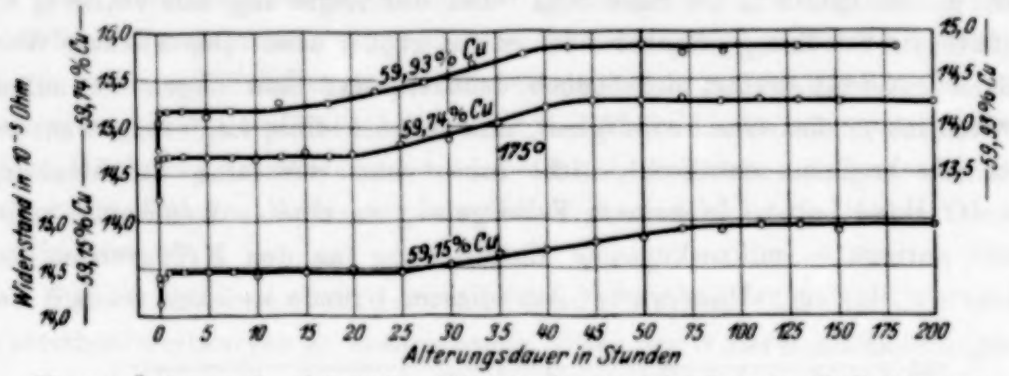


Fig. 11. Änderung des elektrischen Widerstandes abgeschreckter Cu—Zn-Legierungen während der Alterung bei 175°.

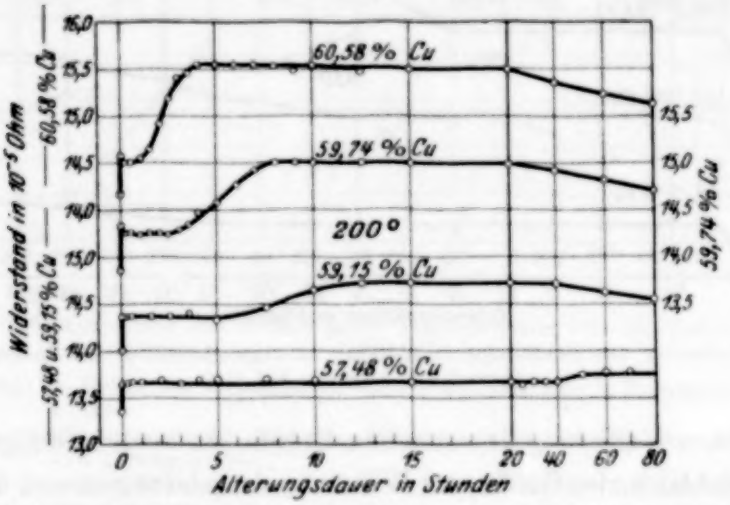


Fig. 12. Änderung des elektrischen Widerstandes abgeschreckter Cu—Zn-Legierungen während der Alterung bei 200°.

Entmischung hervorgerufene normale Widerstandsanstieg bis auf den konstanten Endwert stärker, als der aus normaler Erhöhung (infolge Entmischung) und anormaler Erhöhung (infolge der mit der hochdispersen Entmischung verbundenen Gitterstörung) zusammengesetzte Widerstandsanstieg bis auf den Höchstwert.

Die prozentuale Zunahme des Widerstandes bis zum Endwert (▲) ist ein Maß für die Größe der Entmischung selbst. Sie ist, wie zu erwarten, um so großer, je höher die Alterungstemperatur ist.

c) Der Einfluß der Zusammensetzung. In den Fig. 10 bis 16 sind die für die Alterungstemperaturen 150, 175, 200, 225, 250, 275 und 300° geltenden Widerstandszeitkurven in jeweils gleichem Maßstab dargestellt*.

Für die zeitliche Änderung des Widerstandes ergibt sich, daß die durch die hochdisperse Entmischung hervorgerufene anormale Widerstandserhöhung um so früher einsetzt und um so früher beendet ist, je übersättigter der Mischkristall ist. Auch die Größe der anormalen Widerstandszunahme (●) und der durch die Entmischung hervorgerufenen

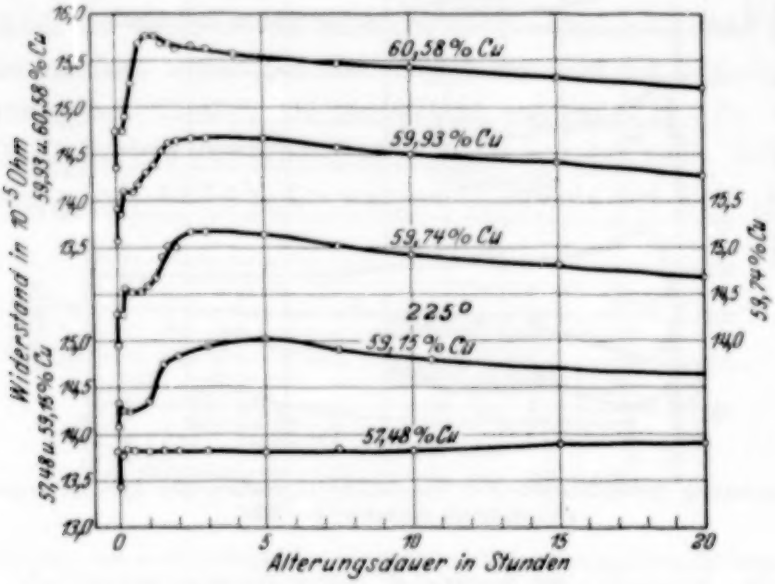


Fig. 13. Änderung des elektrischen Widerstandes abgeschreckter Cu—Zn-Legierungen während der Alterung bei 225°.

normalen Widerstandserhöhung bis zum konstanten Endwert (△) nimmt bei gleicher Alterungstemperatur mit steigendem Übersättigungsgrad zu (vgl. Fig. 9). Beide Gesetzmäßigkeiten entsprechen nach der gegebenen Deutung den Erwartungen.

Im einzelnen ist zu den Abbildungen noch folgendes zu bemerken:

1. Bei hinreichend tiefen Anlaßtemperaturen ist die der Entmischung vorausgehende Gitteränderung zeitlich zu verfolgen (Fig. 10).

2. Die Alterungsversuche bei 200 und 225° wurden auf eine kupferärmere Legierung ausgedehnt (Fig. 12 und 13). Man erkennt, daß die

* Die für 175, 275 und 300° geltenden Kurven der Legierung mit 60,58 % Cu sind weggelassen, da diese Proben schon während der Abschreckung ziemlich stark entmischt waren und daher die Übersättigung nicht mehr der Legierung entsprach.

Induktionsperiode der Entmischung mit weiter abnehmendem Übersättigungsgrad ganz außerordentlich vergrößert wird.

3. Auf den bei der Alterung bei 250° einer Legierung mit 58,27% Cu beobachteten allmählichen Abfall des Widerstandes (infolge fortschreitender

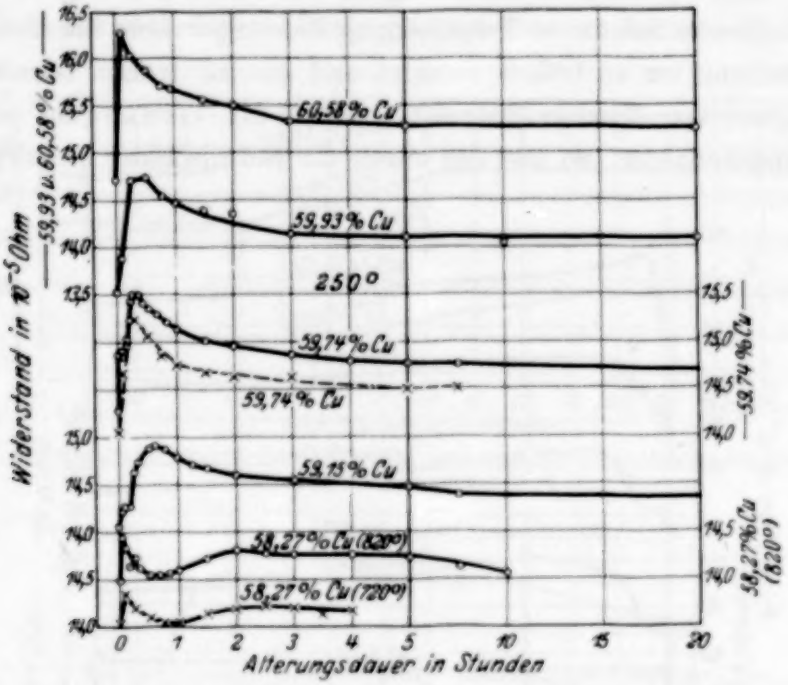


Fig. 14. Änderung des elektrischen Widerstandes abgeschreckter Cu—Zn-Legierungen während der Alterung bei 250°.

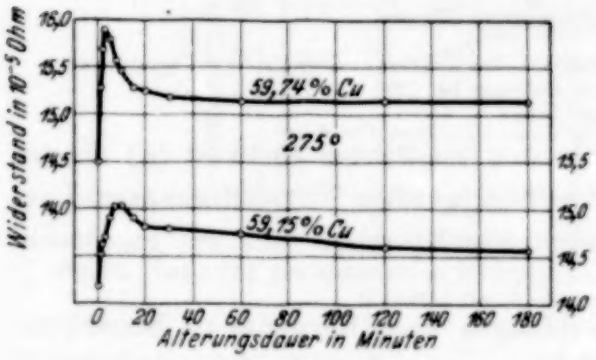


Fig. 15.

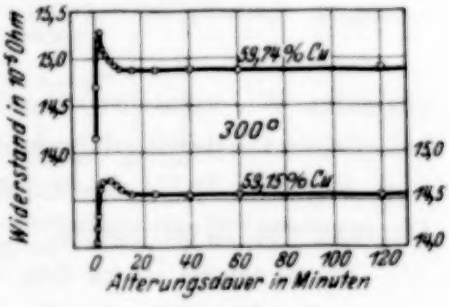


Fig. 16.

Fig. 15. Änderung des elektrischen Widerstandes abgeschreckter Cu—Zn-Legierungen während der Alterung bei 275°.

Fig. 16. Änderung des elektrischen Widerstandes abgeschreckter Cu—Zn-Legierungen während der Alterung bei 300°.

Beseitigung der den sprunghaften Anstieg verursachenden Gitterstörung) wurde schon oben (S. 479) hingewiesen. Diese Widerstandsabnahme ist hier realisierbar, weil die Übersättigung der Legierung so gering ist, daß die Entmischung trotz der relativ hohen Alterungstemperatur erst nach

einer Induktionszeit eintritt. Der zweite Anstieg ist bei dieser Legierung schon erwartungsgemäß sehr klein, da die Widerstandserhöhungen nach Fig. 9 mit abnehmendem Übersättigungsgrad stark abnehmen.

4. Fraenkel und Becker* beobachteten, daß der Widerstand einer oberhalb 700° abgeschreckten Legierung mit 58,6% Cu durch Altern bei 177° unmittelbar nach Beginn der Alterung abfällt und nach 2 Stunden einen nahezu konstanten Wert erreicht (entsprechend einer Abnahme von etwa 2,5%)**.

Die vorliegenden Ergebnisse stehen damit in Widerspruch. Leider fehlen bei 175° Messungen mit einer Legierung ähnlicher Zusammensetzung, doch ist bei 200°, wo dieser Widerstandsabfall sicher größer sein müßte, ein solcher weder bei der Legierung mit 59,15% Cu noch bei der Legierung mit 57,48% Cu beobachtet worden (Fig. 12).

d) Der Einfluß der Abschreckgeschwindigkeit. Drei Stäbchen der Legierung mit 59,74% Cu wurden $^1/_4$ Stunde bei 870° geglüht und

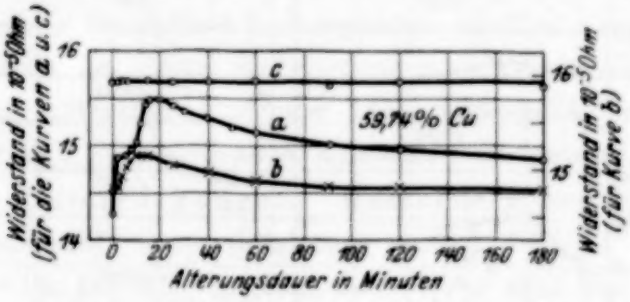


Fig. 17. Einfluß der Abschreckgeschwindigkeit auf die Änderung des Widerstandes einer Cu–Zn-Legierung mit 59,74% Cu während der Alterung bei 250°.
Vorbehandlung: 15 Minuten bei 870° geglüht und abgeschreckt in kaltem Wasser (Kurve a) bzw. in Öl (Kurve b) und in siedendem Wasser (Kurve c).

entweder in kaltem Wasser, Öl oder siedendem Wasser abgeschreckt und darauf bei 250° gealtert. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Fig. 17 wiedergegeben***.

Der Widerstand der in kaltem Wasser abgeschreckten Probe (Kurve *a*) ändert sich in der bekannten Weise. Bei der in Öl abgeschreckten Legierung (Kurve *b*) fehlt die sprunghafte Erhöhung des Widerstandes am Anfang der Alterung sowie ein Teil des zweiten Anstieges; der Höchstwert wird früher als bei Kurve *a* erreicht. Daraus folgt, daß schon während der Abschreckung die der Entmischung vorausgehende Gitter-

* W. Fraenkel und H. Becker, ZS. f. Metallkde. **15**, 103—106, 1923. Die verwendete Legierung war bleihaltig.

** Der erste Anstieg mußte den Verfassern entgehen, da sie die Messung bei der Alterungstemperatur ausgeführt haben. Vgl. Anm. ††, S. 477.

*** Die Widerstandswerte sind nicht vergleichbar.

änderung vollendet ist und die Entmischung eingesetzt hat. Der Widerstand der in siedendem Wasser abgeschreckten Legierung (Kurve *c*) ändert sich bei der Alterung nicht mehr, d. h. die Entmischung ist bereits während der Abschreckung praktisch beendet. Diese Beobachtungen beweisen, daß die für die Legierung mit 60,58% Cu festgestellten Abweichungen nur auf den Einfluß der Abschreckgeschwindigkeit zurückzuführen sind.

e) Der Einfluß der Abschrecktemperatur. Proben der Legierung mit 59,15% Cu wurden 45 Minuten bei 820° geglüht, darauf langsam auf 770 bzw. 695, 670, 620 und 570° abgekühlt und bei diesen Temperaturen in Wasser abgeschreckt. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen während der Alterung bei 250° zeigt Fig. 18. Da die Stäbchen

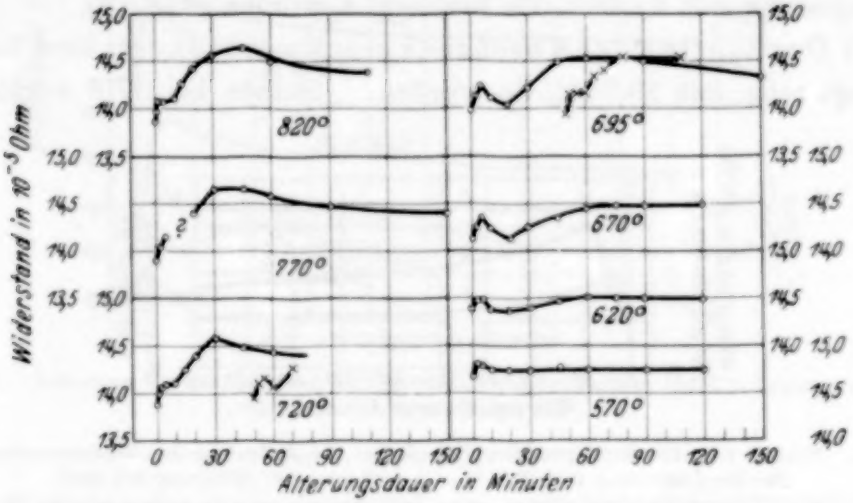


Fig. 18. Einfluß der Abschrecktemperatur auf die Änderung des Widerstandes einer Cu–Zn-Legierung mit 59,15% Cu während der Alterung bei 250°.

praktisch denselben Durchmesser hatten, sind hier die Widerstandswerte vergleichbar.

Der zeitliche Verlauf der Widerstandsänderung der bei 820, 770 und 720° abgeschreckten Proben ist sehr ähnlich, da der Übersättigungsgrad bei diesen Abschrecktemperaturen nach dem Zustandsdiagramm — schnelle Abschreckung vorausgesetzt — identisch ist, was auch durch die nahezu gleichen Widerstandswerte der abgeschreckten Proben zum Ausdruck kommt. Die Abschrecktemperatur 720° liegt nur 10° unterhalb der Entmischungstemperatur der Legierung.

Die Widerstandsänderung der bei 695 und 670° abgeschreckten Stäbchen, die dem Übersättigungsgrad nach Legierungen mit 58,6 und 58,2% Cu entsprechen, ist ganz ähnlich derjenigen der Legierung mit 58,27% Cu (Fig. 14).

Der Widerstand der bei 620 und 570° abgeschreckten Proben ändert sich während der Alterung nur noch sehr unerheblich, da die Legierung bei diesen Abschrecktemperaturen schon zum großen Teil aus α-Kristallen besteht* und die restlichen β-Kristalle einen bedeutend geringeren Übersättigungsgrad besitzen als bei höheren Abschrecktemperaturen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Erniedrigung der Abschrecktemperatur in ihrer Wirkung auf die Widerstandsänderung während der Alterung einer Erniedrigung des Kupfergehaltes der Legierung gleichkommt.

2. Änderung der Härte während der Alterung bei verschiedenen Temperaturen.

Die Tatsache, daß beim Altern abgeschreckter Cu–Zn-Legierungen mit 61 bis 54,5% Cu Härtesteigerungen erzielt werden, erscheint besonders dadurch interessant, daß hier die Härtung durch die hochdisperse Ausscheidung einer Kristallart hervorgerufen wird, die weicher als die lösende Kristallart ist. Für die Härtung ist also nur ein gewisser, das Raumgitter am stärksten störender Dispersitätsgrad, nicht aber die Eigenhärte der sich ausscheidenden Kristallart maßgebend.

Frühere Untersuchungen. Homerberg und Shaw** haben Proben (Preßmaterial) einer Legierung mit 61,05% Cu, 0,05% Pb, Rest Zn 2 Stunden bei 825° geglüht und — zur möglichst weitgehenden Unterdrückung der Entmischung während des Abschreckens — in einer Kältemischung von — 8° abgeschreckt und darauf je 2 Stunden bei Zimmertemperaturen zwischen 50 und 750° angelassen. Die größte Steigerung der Brinellhärte (von 126 auf 241 kg/mm²) wurde in dieser Zeit durch Altern bei 250° erreicht, während bei der Alterung bei 450° die Härte im Sinne der nach Fig. 2 zu erwartenden Härteabnahme beim Glühen übersättigter β-Mischkristalle auf 68 gesunken war. Die Höhe der Abschrecktemperatur und die Dauer der Glühung bei der Abschrecktemperatur war unter sonst gleichen Abschreckbedingungen ohne Einfluß auf die zu erzielende Härtesteigerung, sofern nur alle α-Kristalle gelöst wurden. Dagegen erwies sich die Abschreckgeschwindigkeit naturgemäß von größtem Einfluß auf die durch Alterung erreichbare Härte. Wurden

* Diese Tatsache macht sich durch den höheren Anfangswert des Widerstandes bemerkbar.

** V. O. Homerberg und D. N. Shaw, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **70**, 365—374, 1924.

die Proben in Wasser von 25° bzw. Wasser von 100° und Öl abgeschreckt, so wurden nach 2stündigem Anlassen bei 250° Härtewerte von 179 bzw. 74 und 86 erhalten.

Nach ähnlichen, weniger umfangreichen Versuchen von Williams und Homerberg* wurde die Härte einer bei 830° abgeschreckten Legierung mit 60,21% Cu, Rest Zn durch 2stündiges Altern bei 200° von 126 auf maximal 217 kg/mm² gesteigert.

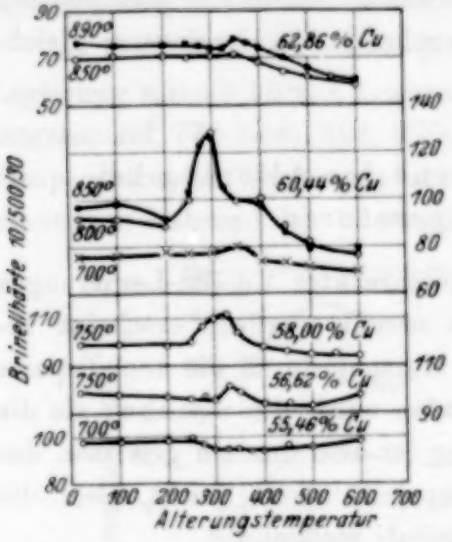


Fig. 19. Einfluß ½stündiger Alterung bei verschiedenen Temperaturen auf die Härte abgeschreckter Cu—Zn-Legierungen (nach Matsuda).

Vorbehandlung: 30 Minuten bei Temperaturen zwischen 700 und 890° geglüht und abgeschreckt.

Ellis und Schemnitz** haben durch Alterung (bei 100, 200, 300°) einer bei 720° abgeschreckten Legierung mit 56,66% Cu, Rest Zn (Kokillenguß) Härtesteigerungen von nur rund 10% erzielt. Ein großer Teil der Härten liegt sicher innerhalb der für Härtemessungen an grobkörnigem β-Messing geltenden Fehlergrenze.

Neuerdings hat Matsuda*** Vergütungsversuche mit gewalzten Legierungen von verschiedenem Cu-Gehalt ausgeführt. Die Proben wurden bei verschieden hohen Temperaturen abgeschreckt und darauf je 30 Minuten bei Temperaturen zwischen 100 und 600° gealtert. Die Ergebnisse sind in Fig. 19 dargestellt.

Untersuchungen über die zeitliche Änderung der Härte von β(Cu-Zn)-Legierungen verschiedenen Übersättigungsgrades während der Alterung bei verschiedenen Temperaturen liegen bisher noch nicht vor.

Experimentelles. Die Proben wurden aus Preßresten oder gegossenen Blöckchen herausgeschnitten, geschmiedet (etwa 50% Dickenabnahme) und durch Abhobeln auf $40 \times 27 \times 8$ mm³ gebracht. Die Wärmebehandlung erfolgte in derselben Weise wie bei den Stäbchen für

---

* R. S. Williams und V. O. Homerberg, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **70**, 375—389, 1924.

** O. W. Ellis und D. A. Schemnitz, ebenda **71**, 794—804, 1925.

*** T. Matsuda, Journ. Inst. Metals **39**, 67—108, 1928. Die Arbeit wurde kurz vor Abschluß der eigenen Untersuchungen veröffentlicht (siehe Diskussionsbeitrag des Verfassers, Journ. Inst. Metals **39**, 108—109, 1928).

die Widerstandsmessungen (vgl. Abschn. 1a). Ein Vergleich der zeitlichen Änderung der Härte mit der des Widerstandes ist jedoch, worauf

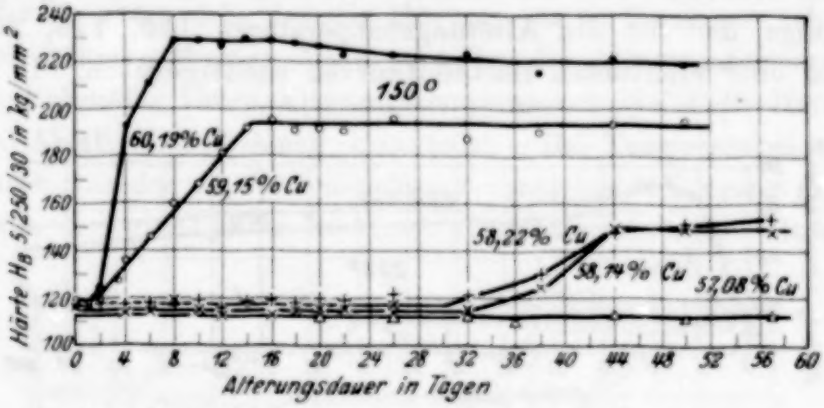


Fig. 20. Änderung der Härte abgeschreckter Cu—Zn-Legierungen während der Alterung bei 150°.

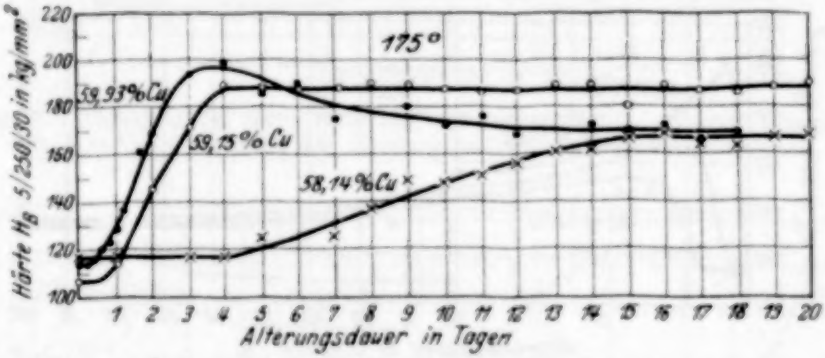


Fig. 21. Änderung der Härte abgeschreckter Cu—Zn-Legierungen während der Alterung bei 175°.

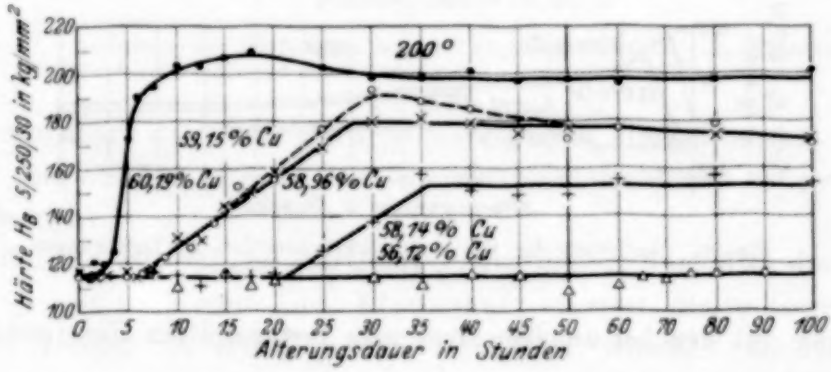


Fig. 22. Änderung der Härte abgeschreckter Cu—Zn-Legierungen während der Alterung bei 200°.

hier nochmals hingewiesen sei, wegen der anderen Abmessung der Proben nicht möglich. Die Brinellhärte wurde mit einer 5 mm-Kugel bei einem Drucke von 250 kg und einer Belastungsdauer von 30 Sekunden ge-

messen*. Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus zwei Bestimmungen. Im folgenden seien die Ergebnisse kurz mitgeteilt.

Der Einfluß der Zusammensetzung. In den Fig. 20 bis 25 sind einige der für die Alterungstemperaturen 150, 175, 200, 225, 250 und 300° ermittelten Härtezeitkurven wiedergegeben. In Übereinstimmung mit den bei anderen Systemen festgestellten Gesetzmäßigkeiten ergibt sich:

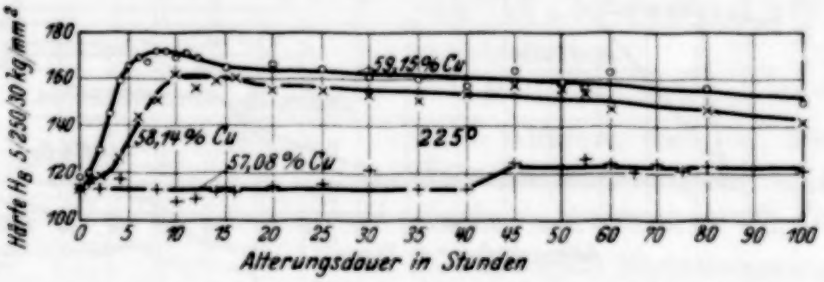


Fig. 23. Änderung der Härte abgeschreckter Cu—Zn-Legierungen während der Alterung bei 225°.

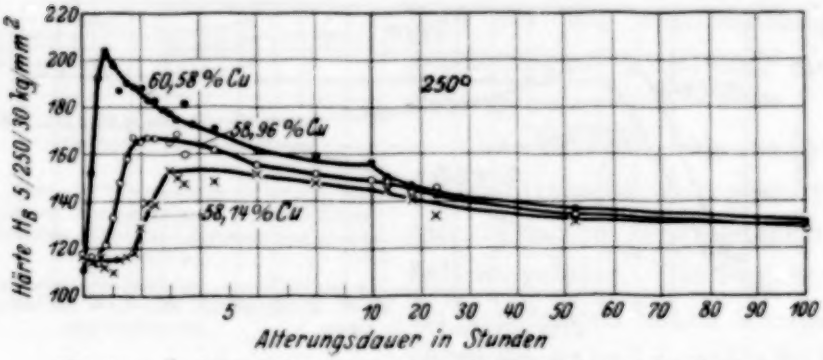


Fig. 24. Änderung der Härte abgeschreckter Cu—Zn-Legierungen während der Alterung bei 250°.

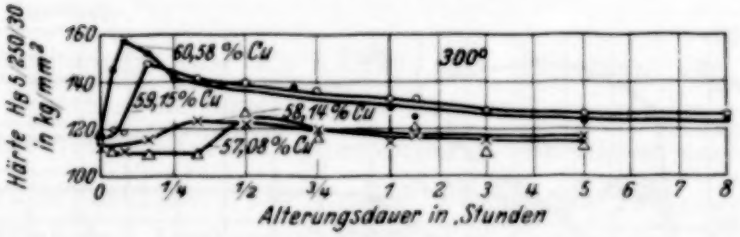


Fig. 25. Änderung der Härte abgeschreckter Cu—Zn-Legierungen während der Alterung bei 300°.

1. Die Vergütungsgeschwindigkeit und die erreichbare Höchsthärte steigt mit der Übersättigung des Mischkristalles. 2. Der Härteabfall

---

* Fräulein Irmgard Gabrich, Metallographin, und Herrn K. Scharfenort bin ich für die Ausführung der Härtemessungen zu Dank verpflichtet.

setzt um so früher ein und erfolgt um so schneller, je übersättigter der Mischkristall ist.

Der Einfluß der Temperatur geht aus den Fig. 26 und 27 hervor, und zwar zeigt sich, daß die Härtung um so langsamer erfolgt und zu um so höheren Werten führt, je tiefer die Alterungstemperatur ist. Bei verhältnismäßig tiefen Alterungstemperaturen bleibt die Höchsthärte vor dem Abfall eine Zeitlang konstant. Bei Temperaturen oberhalb 225° macht sich der die Härteabnahme verursachende Vorgang des Keimwachstums, der gleichzeitig zu einer „Entspannung" des Gitters führt,

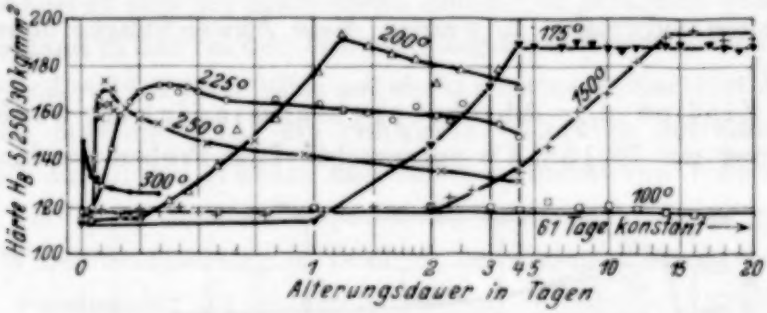


Fig. 26. Änderung der Härte einer bei 820° abgeschreckten Cu–Zn-Legierung mit 59,15% Cu während der Alterung bei verschiedenen Temperaturen.

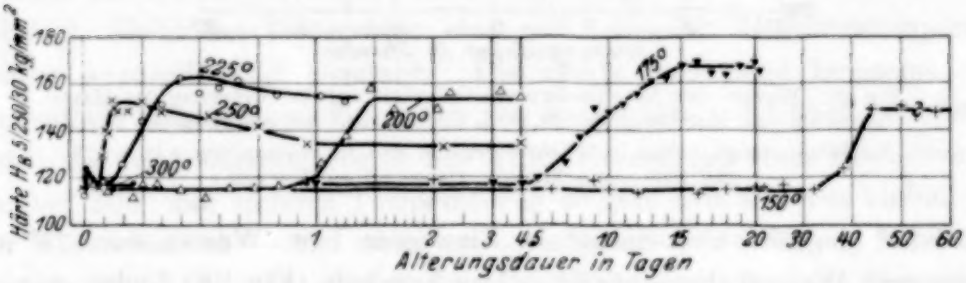


Fig. 27. Änderung der Härte einer bei 820° abgeschreckten Cu–Zn-Legierung mit 58,14% Cu während der Alterung bei verschiedenen Temperaturen.

stark bemerkbar; die Härte fällt allmählich auf einen Endwert ab, der offenbar dem bei der betreffenden Temperatur erreichbaren Koagutalionsgrad entspricht.

Auffallend ist, daß die Härtung — analog dem Verhalten des Widerstandes — erst nach einer Induktionszeit einsetzt, die in dieser Größe noch bei keinem anderen System beobachtet wurde. Mit fallender Alterungstemperatur nimmt, wie aus Fig. 26 und 27 hervorgeht, die Induktionsperiode ganz außerordentlich zu: z. B. war bei den Legierungen mit 60,19 und 59,15% Cu, die bei 150° schon nach 2 bzw. 4 Tagen Vergütungseffekte zeigten, bei 100° nach 20- bzw. 61tägiger Alterungsdauer noch kein Härteanstieg festzustellen.

Der Vergütungseffekt (prozentuale Härtesteigerung) ist ziemlich klein*. Er schwankt bei den Legierungen mit 58,14, 59,15 und 60,19% Cu je nach der Alterungstemperatur (250 bis 150°) zwischen 30 bis 40% bzw. 50 bis 70% und 75 bis 100%. Die zu erwartende Zunahme des Vergütungseffekts mit fallender Temperatur wurde bei den Legierungen mit weniger als 60% Cu nicht in allen Fällen beobachtet. Berücksichtigt man jedoch, daß die Abschreckgeschwindigkeit von großem Einfluß auf den Verlauf der Härtezeitkurve ist, und daß die einzelnen Messungen infolge der Grobkörnigkeit des bei hohen Temperaturen geglühten β-Messings im Verhältnis zur gesamten Härtezunahme große Schwankungen aufweisen, so werden diese Abweichungen ohne weiteres verständlich.

Der Einfluß der Abschreckgeschwindigkeit wurde nur bei der Legierung mit 59,15% Cu untersucht. Drei Proben wurden 1 Stunde

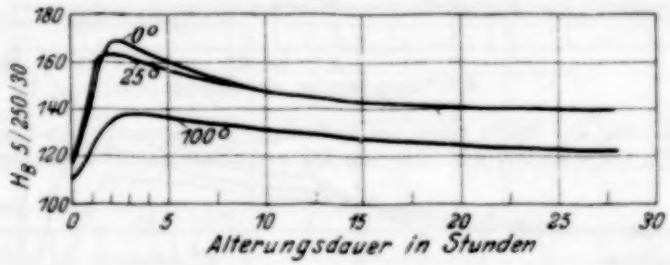


Fig. 28. Einfluß der Abschreckgeschwindigkeit auf die Änderung der Härte einer Cu—Zn-Legierung mit 59,15% Cu während der Alterung bei 250°. Vorbehandlung: 1 Stunde bei 820° geglüht und in Wasser von 0 bzw. 25 und 100° abgeschreckt. (Interpolierte Kurven.)

bei 820° geglüht und darauf in Eiswasser bzw. Wasser von 25° und siedendem Wasser abgeschreckt. Das Ergebnis (Fig. 28) findet, wie alle Beobachtungen der vorliegenden Untersuchung, durch die „Ausscheidungs"-theorie eine befriedigende Erklärung: Anfangshärte, Höchsthärte und Vergütungsgeschwindigkeit der in siedendem Wasser abgeschreckten Probe sind infolge der bereits während des Abschreckens begonnenen (mikroskopischen) Ausscheidung der α-Kristalle kleiner als die der in kaltem Wasser abgeschreckten Proben.

Der Einfluß der Abschrecktemperatur. Die Legierung mit 59,15% Cu, deren Härteänderung nach dem Abschrecken bei 820° (Härte 115) und darauf folgendem Altern bei 200° aus Fig. 22 zu ersehen ist, zeigte nach dem Abschrecken bei 600° (Härte 92) und an-

* Im abgeschreckten Zustand liegt die Härte aller Legierungen zwischen 110 und 120; im Gleichgewichtszustand ist die Härte der Legierung mit 59,15% Cu 76.

schließender 50stündiger Alterung bei 200° noch keinen Härtezuwachs. Nach dem Zustandsdiagramm haben die in dieser Legierung bei 600° vorhandenen restlichen β-Mischkristalle einen Kupfergehalt von 57,2%.

3. Zusammenfassung.

1. Der Ablauf des Entmischungsvorganges übersättigter β (Cu–Zn)-Mischkristalle mit 60,58, 59,93, 50,74, 59,15, 58,27 und 57,48% Cu während der Alterung bei verschiedenen Temperaturen wurde durch Aufnahme von Widerstandszeitkurven verfolgt.

2. Während sich bei hinreichend hohen Temperaturen (350 bis 400°) der Widerstand in der bei der Ausscheidung der α-Kristalle zu erwartenden Richtung ändert (d. h. allmählich auf einen konstanten Endwert ansteigt), erfolgt bei 300 und 275° ein schneller Anstieg auf einen Höchstwert und darauf ein Abfall auf einen konstanten Endwert. Aus den für 250° und tiefere Temperaturen geltenden Kurven geht hervor, daß der Widerstandsanstieg in zwei — bei diesen Alterungstemperaturen deutlich voneinander zu unterscheidenden — Schritten verläuft. Nach dem ersten sprunghaften Anstieg, der bereits nach sehr kurzer Anlaßdauer beendet ist und dessen Größe von der Alterungstemperatur offenbar wenig abhängt, bleibt der Widerstand eine mit fallender Alterungstemperatur größer werdende Zeit konstant. Die zweite, bedeutend langsamer verlaufende Widerstandserhöhung ist um so größer und früher beendet, je höher die Alterungstemperatur ist. Nach Erreichung eines Höchstwertes, der bei 200° und tieferen Temperaturen längere Zeit erhalten bleibt, fällt der Widerstand ab — und zwar um so langsamer, je tiefer die Alterungstemperatur ist — und nähert sich allmählich einem für jede Temperatur charakteristischen Endwert, der einem um so größeren Widerstand entspricht, je höher die Alterungstemperatur ist.

3. Mit der ersten sprunghaften Erhöhung des Widerstandes ist eine Gitteränderung aufgefunden, die keinen Anteil an der Vergütung hat, da sich die Härte während dieser Zeit und der darauffolgenden Dauer des konstant bleibenden Widerstandes nicht ändert. Es wird vermutet, daß dieser der Vergütung vorausgehende, in homogener Phase verlaufende Vorgang eine Verteilungsänderung der Kupfer- und Zinkatome ist, die zu einer Störung des Gitters und damit zu einer Erhöhung des Widerstandes führt.

4. Der zweite Widerstandsanstieg wird durch die Entmischung hervorgerufen, die bei tiefen Alterungstemperaturen erst nach einer Induktionszeit einsetzt. Infolge der bei der hochdispersen Entmischung

entstehenden inneren Spannungen tritt — in Analogie mit den an Duralumin und anderen Legierungen gemachten Beobachtungen — eine „anormale“ Widerstandserhöhung ein, d. h. der Widerstandsanstieg ist größer, als nach dem bei der betreffenden Temperatur erreichbaren Endzustand des Entmischungsvorganges zu erwarten wäre. Mit fortschreitender Alterung tritt die Ausscheidung vor dem Keimwachstum zurück und es erfolgt ein Abfall des Widerstandes auf einen konstanten Endwert.

5. Der Einfluß der Abschreckgeschwindigkeit und der Abschrecktemperatur auf die Widerstandsänderung während der Alterung wurde untersucht. Die Ergebnisse sind im Einklang mit der gegebenen Deutung.

6. Die für Härtezeitkurven von Legierungen mit verschiedenem Übersättigungsgrad geltenden Gesetzmäßigkeiten wurden bestätigt. Auffallend ist, daß die Härtung erst nach großen Induktionszeiten einsetzt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die gewährte Unterstützung durch Überlassung von Apparaten zu besonderem Dank verpflichtet.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.)

Die Orientierung einzelner durch Rekristallisation gewonnener Kristalle.

Von **G. Sachs** und **J. Weerts** in Berlin-Dahlem.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1929.)

Orientierung von Kristallen aus Aluminium und einer Legierung mit 5 % Kupfer. — Reines Material ergibt Kristalle mit Bevorzugung der Flächendiagonale. — Weniger reines Aluminium rekristallisiert ungesetzmäßig. — Weniger reine Legierungskristalle bevorzugen Raumdiagonale und Würfelkante.

Über die Orientierung großer Kristalle von Aluminium und Aluminiumlegierungen, die durch Rekristallisation gewonnen sind, liegen eine Reihe von Bestimmungen vor, die sich nicht ohne weiteres vereinigen lassen. Im Laufe der Zeit haben wir jedoch Gelegenheit gehabt, eine größere Zahl von Kristallen zu untersuchen, mit dem aus Fig. 1 bis 12 ersichtlichen Ergebnis, daß die Orientierung der Kristalle maßgebend vom Gehalt an Verunreinigungen abhängig ist.

Sowohl Kristalle aus Aluminium als auch solche einer veredelbaren Aluminiumlegierung mit 5 % Kupfer bevorzugen ausgesprochen die Flächendiagonale [110], wenn ihr Gehalt an Verunreinigungen gering ist.

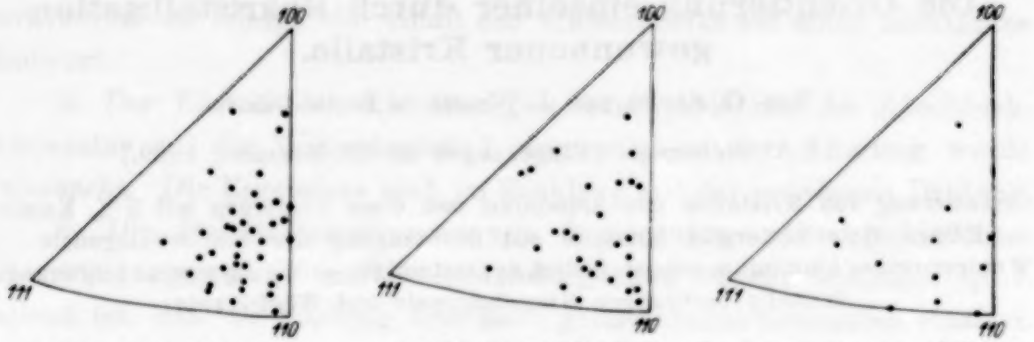
Dies gilt nach Fig. 1 für Aluminium mit einem Reinheitsgrad von 99,7 % Al*, und gleicherweise nach Fig. 2 für die von Elam untersuchten Aluminiumkristalle mit 99,6 % Al**. Praktisch die gleiche Orientierungsmannigfaltigkeit wurde auch bei einer Anzahl von Kristallen (Fig. 3) gefunden, deren Zusammensetzung nicht festgestellt war***. Ähnlich ist ferner die Orientierung von neuerdings untersuchten Legierungskristallen (Fig. 4), die aus sehr reinem Aluminium erschmolzen waren. Dabei ist eigentümlicherweise noch die durch Würfelkante und Raumdiagonale gehende Zone stark besetzt. Bei einem aus verhältnismäßig kurzen Kristallen bestehenden Stabe des gleichen Materials war die Orientierung nach Fig. 5 weniger ausgesprochen; bei einem feinkristallinen Stabe trat eine Kristallgleichrichtung überhaupt nicht auf.

* J. Weerts, ZS. f. techn. Phys. **9**, 126—136, 1928.

** C. F. Elam, Phil. Mag. (6) **50**, 517—520, 1925.

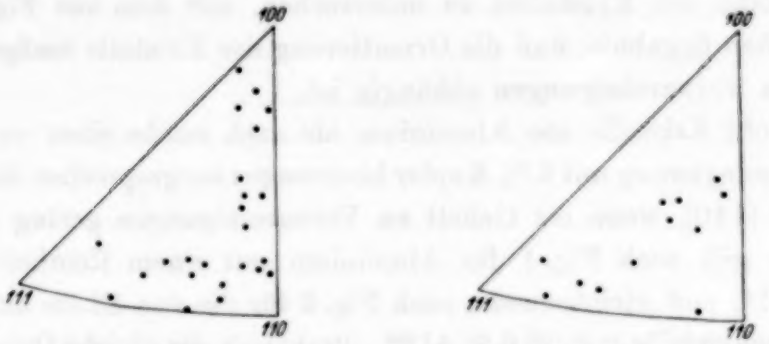
*** E. Schiebold und G. Sachs, ZS. f. Krist. **63**, 34—48, 1926.

Unreineres Aluminium mit einem Reinheitsgrad von 99,1 bis 99,2 % Al ließ bei verschiedenen voneinander unabhängigen Untersuchungen entsprechend Fig. 6*, 7** und 8 (nicht veröffentlicht) eine Orientierungsbevorzugung kaum erkennen. Immerhin scheint die Flächendiagonale besonders bei den eisenreichen Kristallen (Fig. 6) etwas gemieden.



0,08 % Si, 0,20 % Fe | 0,22 % Si, 0,17 % Fe (nach Elam) | Zusammensetzung unbekannt.

Fig. 1 bis 3.
Orientierung von Kristallen aus verhältnismäßig reinem Aluminium.



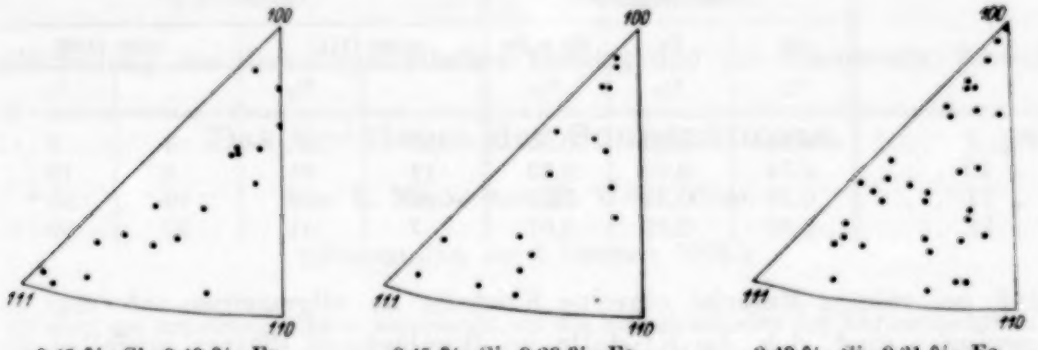
Einzelne Kristalle. | Stab mit mehreren kurzen Kristallen.

Fig. 4 und 5.
Orientierung von Kristallen einer Legierung reinsten Aluminiums mit 5 % Kupfer.
0,02 % Si, 0,02 % Fe, 5,1 % Cu.

Bei Legierungskristallen mit etwa 0,5 bis 0,7 % Verunreinigungen (Si + Fe) findet sich hingegen eine ausgesprochene Häufung der Orientierungen bei der Raumdiagonale [111] und Würfelkante [100], während die Flächendiagonale [110] ganz fehlt (Fig. 9***, 10****, 11† und 12

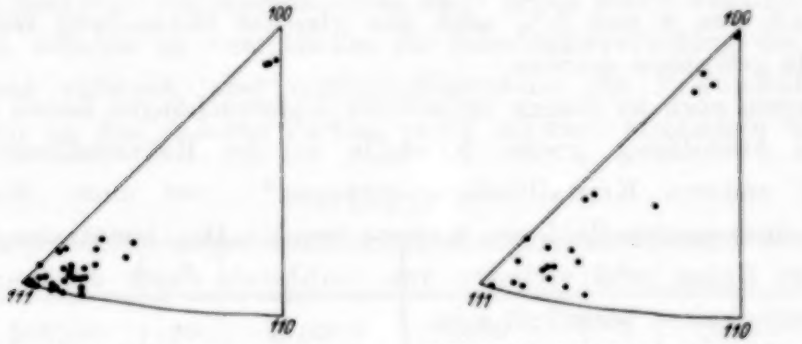
* R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—139, 1927.
** R. Karnop und G. Sachs, ebenda **42**, 283—301, 1927.
*** Frhr. v. Göler und G. Sachs, Metallwirtschaft **8**, 671—680, 1929.
**** R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **49**, 480—497, 1928.
† R. Karnop und G. Sachs, ebenda **53**, 605—618, 1929.

[nicht veröffentlicht]). Dabei zeigt sich noch weitergehend, entsprechend Tabelle 1, daß die Würfelkante um so häufiger auftritt, je größer der Si-Gehalt ist.

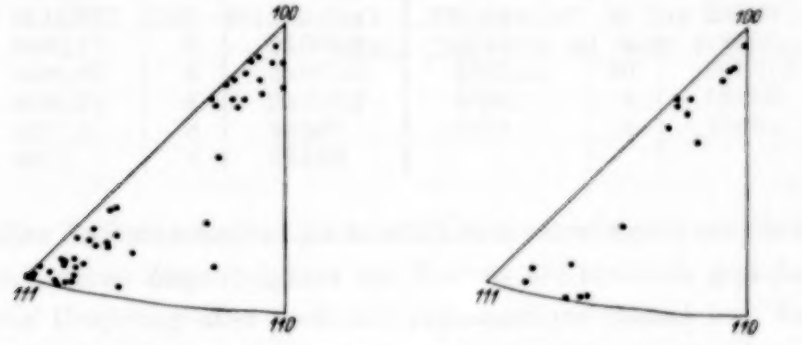


0,45 % Si, 0,40 % Fe. 0,45 % Si, 0,36 % Fe. 0,49 % Si, 0,31 % Fe.

Fig. 6 bis 8.
Orientierung von Kristallen aus weniger reinem Aluminium.



0,25 % Si, 0,27 % Fe, 5,0 % Cu. 0,34 % Si, 0,29 % Fe, 4,9 % Cu.



0,35 % Si, 0,34 % Fe, 4,9 % Cu. 0,38 % Si, 0,29 % Fe, 4,95 % Cu.

Fig. 9 bis 12.
Orientierung von Kristallen aus Legierungen weniger reinen Aluminiums mit 5 % Kupfer.

Die Ursache dieses eigentümlichen Einflusses der Verunreinigungen auf die Orientierung großer Rekristallisationskristalle ist vorläufig verborgen. Vielleicht besteht ein gewisser Zusammenhang mit der Tatsache,

Tabelle 1.

Einfluß der Verunreinigungen auf die Orientierung von Legierungskristallen mit 5 % Cu.

	Verunreinigungen			Orientierung			
	Si	Fe	Si + Fe	nahe [111]		nahe [100]	
	%	%	%		%		%
Fig. 9 . . .	0,25	0,27	0,52	29	91	3	9
„ 10 . . .	0,34	0,29	0,63	17	81	4	19
„ 11 . . .	0,35	0,34	0,69	27	59	16	35 *
„ 12 . . .	0,38	0,29	0,67	7	41	10	59

daß bei reinem Material einzelne Kristalle im allgemeinen schwerer zu gewinnen sind, d. h. die Kristalle im Durchschnitt kleiner ausfallen als bei unreinem Material. Auch der Kupferzusatz hat nach unseren Versuchen einen gleichartigen Einfluß, da sich bei Legierungen mit 1, 2 und 3 % Cu-Gehalt nur kurze Kristalle ausbildeten, während bei einem Cu-Gehalt von 4 und 5 % nach der gleichen Behandlung leicht große Kristalle gewonnen wurden.

Neuere noch im Gange befindliche Untersuchungen lassen erkennen, daß die Ausbildung großer Kristalle bei der Rekristallisation nicht, wie bei anderen Kristallisationsvorgängen**, auf einer Wachstumsauslese einer großen Zahl von Keimen beruht. Die Orientierung der entstehenden Keime muß vielmehr von vornherein durch die besprochenen Gesetzmäßigkeiten beeinflußt sein.

* Drei Kristalle liegen im Mittelfelde.

** R. Groß und M. Volmer, ZS. f. Phys. 5, 188—191, 1921; R. Groß und H. Möller, ZS. f. Phys. 19, 375—387, 1923.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut und der Sternwarte, Bonn.)

Das Spektrum der Sonnenkorona.

Von **R. Mecke** und **R. Wildt**, Bonn.

(Eingegangen am 3. Oktober 1929.)

Es wird die Arbeitshypothese untersucht, ob die Emissionslinien des Koronaspektrums als Ramanlinien zu deuten sind. Eine eindeutige Antwort kann nicht gegeben werden, doch scheint eine Deutung des absorptionslosen Kontinuums der inneren Korona auf Grund des Ramaneffekts möglich.

Das Spektrum der Sonnenkorona zeigt neben einem kontinuierlichen Spektrum, welches im wesentlichen die Intensitätsverteilung des Sonnenkontinuums aufweist, aber merkwürdigerweise die Fraunhoferschen Linien nur in den äußeren Partien recht schwach erscheinen läßt, eine

Tabelle 1.

λ	J	ν	λ	J	ν
3387,96	20	29507,8	4359	3	22935
3454,13	8	28942,6	4533,2	2	22053
3600,97	9	27762,4	4567	4	21890
3642,87	3	27443,1	4586	3	21799
3800,77	3	26303,0	5118	2	19533
3986,88	8	25075,2	5303,12	20	18851,6
4086,29	8	24465,2	5536	2	18058
4231,2	8	23627	6374	6	15684
4311,	2	23190			

Reihe heller Emissionslinien. Es handelt sich vorwiegend um die folgenden 17 Linien*, deren Zugehörigkeit zur Korona als ziemlich gesichert gelten darf, deren Ursprung aber noch ein vollständiges Rätsel ist. Von diesen Linien ist die Linie λ 5303,12 als intensivste und günstigst gelegene Linie bekannt, an Intensität kommt ihr nur noch die Linie λ 3387,96 gleich.

* Die Wellenlängen sind entnommen worden der „Revision of the Rowland's Preliminary Table", herausgegeben von Ch. E. St. Jones, Ch. E. Moore, L. M. Ware, E. F. Adams und H. D. Babcock; sie entstammen in der Hauptsache den im folgenden zitierten Literaturangaben.

Versuche, den Ursprung dieser Linien zu deuten, sind selbstverständlich schon häufiger gemacht worden, doch dürfte die Annahme, daß es sich hier um ein neues Gas — das Koronium — handele, jetzt wohl endgültig aufgegeben sein. Daß es sich aber teilweise um Linien ein und desselben Ursprungs handeln dürfte, zeigen wiederum Untersuchungen von Davidson und Stratton*, die bei der Sonnenfinsternis vom Januar 1926 die Intensitätsverteilung der einzelnen Linien in verschiedenen Höhen der Sonnenatmosphäre untersuchten. Sie fanden u. a., daß die Linien λ 3454 und 3643, ferner λ 3987, 3388 und 6374 und λ 4086, 3601 und 5303 den gleichen Intensitätsverlauf längs des Sonnenradius aufwiesen. Kürzlich hat nun Freeman** versucht, auf Grund einiger Übereinstimmungen von Frequenzdifferenzen die meisten Koronalinien dem Argon zuzuordnen, also einem Gase, welches bisher auf der Sonne noch nicht festgestellt worden ist. Russell und Bowen*** untersuchen daher diese Frage kritisch und können mit Hilfe von Wahrscheinlichkeitsüberlegungen nachweisen, daß die Übereinstimmungen, die Freeman gefunden haben will, wohl nur durch den Zufall bedingt sind, so daß auch dieser Erklärungsversuch wieder ausscheidet. Andererseits hat Bowen nach den großen Erfolgen, die er bei der Deutung der Nebellinien als sogenannte verbotene Linien des Sauerstoffs und Stickstoffs erzielt hatte, auch die Koronalinien als derartige verbotene Linien zu deuten versucht. Aber alle in dieser Richtung hin unternommenen Versuche schlugen fehl, und Bowen muß eingestehen, daß der Ursprung des Koronaspektrums nach wie vor in völliges Dunkel gehüllt bleibt. Bei dieser Sachlage kommen unseres Erachtens eigentlich nur noch zwei Arbeitshypothesen für die Deutung in Betracht: 1. Es handelt sich um noch vollkommen unbekannte Terme eines in der Korona besonders häufig auftretenden Elementes. Man könnte z. B. daran denken, die Koronalinien als Heliumlinien zu deuten, die sich auf ein Termsystem aufbauen, bei dem beide Heliumelektronen angeregt sind, etwa mit der Grundkonfiguration $(2s, 2s)\,{}^1S$. Die in der Sonnenkorona vorliegenden Anregungsbedingungen dürften der Existenz derartiger Terme auf jeden Fall nicht hinderlich sein. Um sie aber nachweisen zu können, bliebe nichts weiteres übrig, als ähnliche Erzeugungsbedingungen im Experiment nachzuahmen. 2. Die Koronalinien sind zum Teil wenigstens als Raman-

---

* C. R. Davidson und F. J. M. Stratton, Report on the Total Solar Eclipse of January 14, 1926. Memoirs of the Royal Astr. Soc. **64**, IV, 106, 1927.

** I. M. Freeman, Astrophys. Journ. **68**, 177, 1929; vgl. auch die Notiz hierüber von W. Grotian in Naturwissensch. **17**, 413, 1929.

*** H. N. Russell und I. S. Bowen, Astrophys. Journ. **69**, 196, 1929.

linien eines Streuprozesses zu deuten. Auch diese Hypothese hat vieles für sich, und wir haben im folgenden versucht, auf dieser Basis die Koronalinien zu deuten, allerdings — wie schon vorweggenommen werden soll — auch hier nicht mit wirklich positivem Erfolge.

Bereits die Deutung des kontinuierlichen Spektrums der Sonnenkorona machte von jeher Schwierigkeiten. Es als einfaches Streulicht des Sonnenlichtes in der Koronaatmosphäre aufzufassen, eine Hypothese, die wohl am nächsten liegt, scheiterte bisher an dem Umstand, daß im Spektrum der inneren Korona die Fraunhoferschen Linien fehlen und nur in den äußeren Partien recht verschwommen sichtbar sind. So schreibt z. B. Ludendorff* bei seiner letzten Untersuchung der Sonnenkorona anläßlich der Sonnenfinsternis vom 12. Februar 1923: „Eine genaue Vergleichung meiner Aufnahme des Koronaspektrums mit gleich stark geschwärzten Sonnenspektren auf den Vergleichsplatten zeigt, daß im vorliegenden Falle die Absorptionslinien der Korona nicht breiter sind als die der Sonne, wohl aber ist der Kontrast zwischen den Absorptionslinien und den umgebenden kontinuierlichen Teilen des Spektrums im Koronaspektrum geringer als in dem der Sonne, die Absorptionslinien der Korona sind „flauer" als die der Sonne." Nachdem wir aber im Ramaneffekt einen Streuprozeß gefunden haben, der mit einer Wellenlängenänderung des Lichtes verknüpft ist, bietet unseres Erachtens die Streustrahlungshypothese keine Schwierigkeiten mehr, denn hier wird — wie der Ramaneffekt es fordert — das kontinuierliche Licht an einem monochromatisch strahlenden Gase gestreut, d. h. jeder Streuprozeß ist mit einer entsprechenden Wellenlängenänderung verknüpft, selbstverständlich kann dabei nur wieder ein kontinuierliches Spektrum resultieren und nach thermodynamischen Grundsätzen kann sich dieses Streuspektrum in seiner Intensitätsverteilung nicht von dem des erregenden Lichtes unterscheiden, wohl aber können die Absorptionslinien „zugedeckt" werden. Diese Deutungshypothese des Koronakontinuums wäre nun dem Experiment zugänglich: Man hätte nur zu untersuchen, ob das in der Erdatmosphäre gestreute Sonnenlicht — reine, dunst- und staubfreie Luft vorausgesetzt — die Fraunhoferschen Linien in derselben Stärke zeigt wie das direkte Sonnenspektrum, ein Versuch, der unseres Wissens noch nicht gemacht worden ist**. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß der Effekt in der Erdatmosphäre nicht so stark ausgeprägt sein dürfte, da die Koronaatmosphäre ein bedeutend

* H. Ludendorff, Sitz.-Ber. d. Preußisch. Akad., phys.-math. Kl. 1928, Nr. 16.
** Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

größeres Gebilde darstellt und besonders einer ganz anderen Strahlungsintensität ausgesetzt ist als die Erdatmosphäre.

Um die Emissionslinien als Ramanlinien deuten zu können, sind zwei Punkte zu beachten: Die Frequenz des Primärlichtes muß in einem Gebiete liegen, in dem das kontinuierliche Sonnenspektrum bereits praktisch abgeklungen ist, es muß also äußerst kurzwellig sein, außerdem wird auch nur dort nach dem λ^{-4}-Gesetz der Streuung Streulicht nennenswerter Intensität zu erwarten sein. Eine Folge ist dann selbstverständlich, daß auch die Eigenfrequenzen des streuenden Gases in diesem Gebiet liegen müssen, da uns das Spektrum der Sonnenkorona nur in dem engen Bereich von λ 6400 bis 3300 bekannt ist. Ferner muß es sich beim Primärlicht um einige wenige Linien handeln, die im Ultraviolett-Spektrum weitaus dominierend sind.

Da nun dieses Gebiet des Sonnenspektrums vollkommen verschlossen ist, so sind wir leider nur auf Mutmaßungen über die in Betracht kommenden Linien angewiesen, doch können einige Tatsachen immerhin als Fingerzeige dienen. Findet man z. B. im Koronaspektrum Frequenzdifferenzen, die mit Differenzen von als besonders stark bekannten Linien übereinstimmen, so können diese Linien entweder die des primären Lichtes sein oder dem Streugas angehören. So zeigen z. B. die Linien λ 3388, 3801 und λ 4533, 5303 die gleiche Frequenzdifferenz von 3203 cm^{-1}. Wir sind nun so vorgegangen, daß wir im Koronagas zunächst die Elemente Wasserstoff, Helium und ionisiertes Calcium annahmen, d. h. Elemente, von denen wir schon heute wissen, daß sie bis zu sehr großen Höhen der Sonnenatmosphäre vorkommen. Als Streufrequenzen haben wir dann angenommen: die Frequenz der ersten Lymanlinie des Wasserstoffes $\nu = 82258$, ferner die Balmerlinie von He II $\nu = 4R(1/2^2 - 1/3^2) = 60957$ (die Linien der Lymanserie von Helium $\nu = 329166$ und folgende sind zu kurzwellig, um noch für den Nachweis in Betracht zu kommen), dann die verbotene Linie von He I $1\,^1S - 2\,^1S = 166251$ und schließlich die verbotene Calciumlinie Ca II $1\,^2S - 2\,^2S = 52167$. Für die Auswahl dieser Linien war die bekannte Regel maßgebend, daß Ramanfrequenzen nur dann auftreten können, wenn mindestens ein Energieniveau existiert, das nach den Auswahlregeln mit beiden Energieniveaus W_1 und W_2 der Ramanfrequenz kombinieren kann. Bei Atomlinien dürfte es sich also fast ausschließlich um „verbotene" Linien handeln, im vorliegenden Falle ist die $1S - 2S$-Kombination verwandt worden, in der die beiden S-Terme ja mit den mP-Termen kombinieren können. Damit

sind allerdings die Möglichkeiten noch keineswegs erschöpft, doch dürften diese immerhin die wahrscheinlichsten Streufrequenzen sein. Um die unbekannten Primärfrequenzen des gestreuten Lichtes zu erhalten, hat man nun zu diesen Streufrequenzen lediglich die Frequenzen der Koronalinien hinzuzuaddieren. Dieses ist in Tabelle 2 geschehen, darunter ist dann

Tabelle 2.

Korona	λ 3388 29507	λ 3454 28942	λ 3601 27761	λ 3642 27443	λ 3801 26302	λ 3987 25076
H I 82258	111765	111200	110019	109701	**108560**	**107334**
					108565	107325
					0 λ 921,1	0 λ 931,7
He II 60957	90464	89899	88718	88400	87259	86033
He I 166251	195758	195193	194012	193694 λ	192553	191327
Ca II 52167	81674	81109	79928	79610	78469	77243

Korona	λ 4086 24465	λ 4231 23628	λ 4311 23190	λ 4359 22935	λ 4533 22053	λ 4567 21890
H I 82258	106723	105886	105448	105193	104311	104148
He II 60957	85422	84585	84147	83892	83010	82847
						82857
						Si λ 1206,9
He I 166251	190716	189879	189441	189186	188304	188141
Ca II 52167	**76632**	75795	75357	75102	74220	74057
	76631					
	0 λ 1304,96					

Korona	λ 4586 21799	λ 5109,12 18852	λ 5118 19533	λ 5536 18059	λ 6374 15684
H I 82258	104057	101110	101791	100317	97942
		101146			
		0 λ 988,7			
He II 60957	82756	79809	80490	79016	**76641**
					76631
					0 λ 1304,96
He I 166251	188050	185103	185784	184310	181935
Ca II 52167	73966	71019	71700	70225	67851

— hauptsächlich unter Zugrundelegung der Tabellen von Kayser — diejenige Linie geschrieben worden, die einerseits innerhalb der Meßgenauigkeit, die im Ultraviolett leider nicht sehr groß ist, mit der berechneten Frequenz übereinstimmt, andererseits aber auch auf Grund der bisherigen Kenntnisse über Spektra verdünnter Gase (in denen nur die leichteren Elemente zu erwarten sind) als intensive Linie in Betracht kommt. Es ist also keineswegs eine willkürliche Auswahl getroffen worden. Eine weitere wesent-

liche Einschränkung der zu erwartenden Emissions- und Streufrequenzen ergibt dann noch die Berücksichtigung der relativen Häufigkeit der Elemente und ihrer Ionisierungs- und Anregungsenergien. Russell* setzt das Volumen der Metalldämpfe in der Sonnenatmosphäre gleich 1 und schätzt dann die Häufigkeiten von H, He und O zu 60, 2 und 2 Vol.; die übrigen Metalloide sollen nur wenig zur Gesamtmenge beitragen. Die Ramanlinien, gestreut am Wasserstoff, müßten also dominieren. An der gleichen Stelle gibt Russell eine Übersicht über die Ionisationspotentiale und Restlinien sämtlicher Elemente. Die von uns gesuchten Emissionsfrequenzen können also nur den häufigsten Elementen und den bei der Sonnentemperatur beständigen Ionisationsstufen angehören, die im kurzwelligen Ultraviolett leicht anregbare Linien haben; das sind H, He, C, N und O sowie ihre einfach ionisierten Atome mit Ausnahme von H^+. Hiervon können die Emissionen von H und H^+ durch Streuung an den Atomen der gleichen Gase keine neuen Frequenzen liefern, weil die verbotenen und erlaubten Übergänge sich nur um Feinstrukturdifferenzen unterscheiden. Ferner liegen die Ramanlinien der Streuung von He-Emissionen an H-Atomen im astronomischen unzugänglichen Ultraviolett. Die in Tabelle 2 errechneten Frequenzen fallen aber einige Male in die Nähe von Sauerstoffemissionen. Die Linie λ 1304,9 tritt z. B. zweimal auf, einmal gestreut am Calciumdampf, das andere Mal an He^+. Im zweiten Falle ist die Übereinstimmung nicht so gut. Überdies ist die Ionisierungspannung des Heliums (24,48 Volt) so hoch, daß wohl kaum genügend He^+-Atome bei der Sonnentemperatur vorhanden sind, um eine intensive Streuung zu geben. Ganz überzeugend sind diese Resultate also nicht, besonders da noch eine Reihe anderer intensiver Sauerstofflinien vorhanden sein muß, die anscheinend keine Streufrequenz ergeben. So gehören z. B. die Linien λ 1304 und λ 988 zu Tripletts, von denen jedesmal nur eine Linie in Betracht kommt. Wir möchten also die Resultate dieser Untersuchungen, die durchaus provisorischen Charakter haben, dahin zusammenfassen, daß bisher manches für, aber auch manches gegen die Deutung des Koronaspektrums als Ramanspektrum spricht, daß aber der Sauerstoff bei dieser Deutungsmöglichkeit noch die größte Wahrscheinlichkeit als Erzeuger des Spektrums hat. Wenn irgendwo, so sind aber hier in der Sonnenkorona die physikalischen Bedingungen für das Auftreten eines Ramaneffekts an Atomen noch am besten gegeben. Durch diesen Effekt findet besonders das Verschwinden der Fraunhoferschen Linien

* H. N. Russell, Astrophys. Journ. **70**, 11, 1929.

im Spektrum der inneren Korona wohl eine zwanglosere Erklärung als durch die bisherige Hypothese eines regellosen Dopplereffekts. Ebenso wie das absorptionslose Kontinuum reicht auch das Emissionsspektrum der Sonnenkorona nur bis etwa 5′ Höhe über den Sonnenrand. Diese Höhe würde die Größenordnung der Grenzdichte der Koronagase festlegen, die zur Erzeugung eines Ramaneffekts an Atomen notwendig ist. Weiter außen hätten wir nur die gewöhnliche Rayleighstreuung. Unser Versuch, den Koronaemissionen bestimmte ultraviolette Emissions- und Streufrequenzen zuzuordnen, ist also nicht so ganz von der Hand zu weisen, trotzdem positive Resultate nicht gebracht werden können.

Bonn, September 1929.

Über die Strahlung der freien Elektronen im Coulombfeld.

Von **J. A. Gaunt** in Cambridge (England).

(Eingegangen am 22. November 1929.)

Es wird auf einen Fehler in Oppenheimers kürzlich veröffentlichter Arbeit hingewiesen. Wenn die Energien des Elektrons vor und nach der Emission klein sind, so ist die Intensität diejenige, welche durch die klassische Theorie von Kramers gegeben ist, wie es das Korrespondenzprinzip erwarten ließ. Folglich ist eine hohe stellare Undurchsichtigkeit theoretisch unwahrscheinlich.

Die vorliegende Arbeit verbessert einen Fehler, der sich in der kürzlich erschienenen Veröffentlichung von Herrn Dr. Oppenheimer* über Strahlung von freien Elektronen befindet. Dieser Fehler verschuldet, daß er einen stellaren Absorptionskoeffizienten ableitet, der vielmal größer ist als der durch die klassischen Berechnungen von Kramers** gegebene Wert, und der sich dem aus astronomischen Beobachtungen abgeleiteten Wert Eddingtons*** annähert. Der Verfasser der vorliegenden Abhandlung hat, indem er dasselbe Problem nach einer anderen Methode bearbeitete, eine verhältnismäßig geringe Abweichung von der Formel Kramers' gefunden; und dasselbe Resultat folgt auch aus der Arbeit von Oppenheimer, wenn man den Fehler verbessert.

Die hier gebrauchte Bezeichnung ist dieselbe wie bei Oppenheimer; einfache Zahlen (ohne das Komma) beziehen sich auf seine Gleichungen. Der Hauptfehler befindet sich auf den S. 731—732 in der Näherung $n' \to \infty$. Das Korrespondenzprinzip läßt uns erwarten, daß, wenn n und n' beide groß sind, die Kramerssche klassische Formel eine gute Annäherung ist. Nach den Gleichungen (16) und (19) enthält jedoch I^2 für großes n einen besonderen Faktor n^3.

Die Formel am Ende der S. 731, nämlich

$$F(1 - in,\ 1 - i\alpha - in',\ 2,\ -q) \sim F(1 - in,\ 2,\ 4in\tau) \qquad (1,0)$$

ist richtig. Wenn aber

$$W \equiv (1 - 2i\alpha - 2in')\,F(-in,\ \tfrac{3}{2} - i\alpha - in',\ 1,\ -q) - \left(1 - 2i\alpha - 2in' + \frac{4inn'}{n + n'}\right) F(-in,\ \tfrac{1}{2} - i\alpha - in',\ 1,\ -q), \qquad (1,1)$$

* J. R. Oppenheimer, ZS. f. Phys. **55**, 725, 1929.

** H. A. Kramers, Phil. Mag. (6) **46**, 836, 1923.

*** A. S. Eddington, Internal Constitution of the Stars, 1926, S. 124, 221.

so haben wir, indem wir den Ausdruck mit hypergeometrischen Funktionen entwickeln,

$$W = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\Gamma(-in+p)\,\Gamma(\frac{1}{2}-in'\tau+p)}{\Gamma(-in)\,\Gamma(\frac{3}{2}-in'\tau)\,p!^2}(-q)^p w_p,$$

wo

$$w_p = (1-2in'\tau)(\tfrac{1}{2}-in'\tau+p) - \left(1-2in'\tau+\frac{4inn'}{n+n'}\right)(\tfrac{1}{2}-in'\tau) \sim -in'\tau(2p-4in).$$

Also ist

$$W \sim \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\Gamma(-in+p)}{\Gamma(-in)\,p!^2}(4in\tau)^p(2p-4in) = \left(2\tau\frac{\partial}{\partial\tau}-4in\right)F(-in,\,1,\,4in\tau). \qquad (1,2)$$

Die erste Gleichung (17) soll durch

$$\vartheta_n = \frac{\pi}{8n(e^{2\pi n}-1)}\int_0^1 |W|^2\,d\tau \qquad (1,3)$$

ersetzt werden, wo W durch (1, 2) gegeben ist. Die zweite Gleichung (17) ist richtig. Aus dieser Gleichung und (1, 3) folgen die Gleichungen (18), wenn $n \to 0$.

Bei kleinen Geschwindigkeiten ist $n \to \infty$, und wir müssen das Bahnintegral auf S. 727 für die hypergeometrischen Funktionen und die Sattelpunktmethode benutzen.

Aus (1, 2) folgt

$$W = \left(2\tau\frac{\partial}{\partial\tau}-4in\right)\frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{(0)\,(4in\tau)} e^s s^{-in-1}(s-4in\tau)^{in}\,ds$$

$$= -\frac{2n}{\pi}\int_{-\infty}^{(0)\,(i)} e^{nf(z)}\frac{(z-\frac{1}{2}i)\,dz}{z(z-i)} \quad (s = 4n\tau z), \qquad (2,0)$$

wo

$$f(z) = 4\tau z + i\log(z-i)/z. \qquad (2,1)$$

Ähnlicherweise ist im Ausdruck (17) für χ_n

$$F(1-in,\,2,\,4in\tau) = \frac{1}{8\pi in\tau}\int_{-\infty}^{(0)\,(i)} e^{nf(z)}\frac{dz}{z(z-i)}. \qquad (2,2)$$

Durch (2, 1) sind die Sattelpunkte z_0 gegeben durch

$$0 = f'(z_0) = 4\tau - 1/z_0(z_0-i),$$

so daß

$$z_0 = \tfrac{1}{2} i \pm \tfrac{1}{2} \tan \Theta \qquad (2,3)$$

wird, wo

$$\cos^2 \Theta = \tau, \quad 0 \leqslant \Theta \leqslant \tfrac{1}{2}\pi \qquad (2,4)$$

ist.

Die Kurven, auf denen $\Im f(z) = \Im f(z_0)$, sind die Gerade $\Im z = \frac{1}{2}$ und eine durch die beiden Sattelpunkte gehende geschlossene Kurve, die 0 und i umläuft. Diese Kurve dürfen wir als Integrationsweg nehmen.

An den Sattelpunkten ist

$$f(z_0) = 2i \cos^3 \Theta \pm \sin 2\Theta + \pi \mp 2\Theta, \qquad (2,5)$$

so daß $\Re f(z)$ an dem Punkt größer ist, der den oberen Vorzeichen in (2, 3) und (2, 5) entspricht; der andere braucht nicht in Betracht gezogen zu werden. Die Größenordnung der Integrale (2, 0) und (2, 2) wird hauptsächlich durch den Faktor $exp\, n f(z_0)$ bestimmt. Nach (2, 5) ist dieser Faktor am größten, wenn $\Theta = 0$, und er verkleinert sich rasch, wenn $\Theta \gg n^{-1/3}$. Infolgedessen sind die Beiträge zu den Integralen (1, 3), (17 b) der τ-Werte, die erheblich von der Einheit abweichen, zu vernachlässigen, und wir dürfen Annäherungen machen, die zu

$$\Theta = 0(n^{-1/3}) \qquad (2,6)$$

passen.

Also werden (2, 3), (2, 4) und (2, 5) durch

$$z_0 = \tfrac{1}{2} i + \tfrac{1}{2}\Theta, \quad \tau = 1 - \Theta^2, \quad f(z_0) = 2i + \pi - 2i\Theta^2 - \tfrac{4}{3}\Theta^3 \qquad (2,7)$$

ersetzt.

Auch haben wir

$$f''(z_0) = 16\,\Theta, \quad f'''(z_0) = 32,$$

so daß, als $\Delta z \equiv z - z_0 \to 0$:

$$f(z) = f(z_0) + 8\,\Theta \Delta z^2 + \tfrac{16}{3} \Delta z^3 + 0(\Theta \Delta z^4) + 0(\Delta z^5). \qquad (2,8)$$

Man muß das Glied mit Δz^3 einführen, weil Θ klein ist. Die höheren Glieder darf man gewöhnlich vernachlässigen. Jetzt werden die Gleichungen (2, 0) und (2, 2)

$$\left.\begin{aligned} W &= -\frac{2n}{\pi} e^{n f(z_0)} \int e^{8 n \Theta \Delta z^2 + \frac{16}{3} n \Delta z^3} (\tfrac{1}{2}\Theta + \Delta z)\, 4\, d\Delta z, \\ F &= \frac{i}{8\pi i n} e^{n f(z_0)} \int e^{8 n \Theta \Delta z^2 + \frac{16}{3} n \Delta z^3}\, 4\, d\Delta z. \end{aligned}\right\} \qquad (2,9)$$

Die Integrale sind über eine kurze Strecke des Integrationsweges in der Nähe vom Sattelpunkt zu nehmen. Diese Strecke darf man bis $\pm\infty$ verlängern und dann durch die Gerade $\Re \Delta z = -\frac{1}{2}\Theta$ ersetzen.

Nun schreiben wir in (2, 9)

$$\Delta z = -\tfrac{1}{2}\Theta - \frac{i}{2}\left(\frac{3}{2n}\right)^{1/3} x = -\frac{\Theta}{2} - \frac{i\Theta}{2a}x,$$

wo

$$a = (\tfrac{2}{3}n)^{1/3}\Theta. \tag{3, 0}$$

Dann ist

$$W = -\frac{2n\Theta^2}{\pi a^2} e^{nf(z_0)} \int_{-\infty}^{\infty} x\, e^{2a^3 + 3ia^2x + ix^3}\, dx,$$

$$F = \frac{\Theta}{4\pi n a} e^{nf(z_0)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{2a^3 + 3ia^2x + ix^3}\, dx.$$

Da nach (2, 7)

$$\Re\, nf(z_0) = \pi n - 2a^3,$$

so haben wir

$$\left.\begin{aligned} |W| &= \frac{e^{\pi n}}{2\Theta}\,|\Psi|, \\ |F| &= \frac{e^{\pi n}}{16 n^2 \Theta^2}\,|\Phi|, \end{aligned}\right\} \tag{3, 1}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} \Psi &= -\frac{12a}{\pi}\int_0^{\infty} x \sin(x^3 + 3a^2x)\, dx, \\ \Phi &= -\frac{12a^2}{\pi}\int_0^{\infty} \cos(x^3 + 3a^2x)\, dx \end{aligned}\right\} \tag{3, 2}$$

ist. In Besselfunktionen ausgedrückt *, ist

$$\int_0^{\infty} \cos(x^3 + 3a^2x)\, dx = \frac{\pi}{3} a \{I_{1/3}(2a^3) - I_{-1/3}(2a^3)\},$$

und durch Differentiation nach a wird

$$\int_0^{\infty} x \sin(x^3 + 3a^2x)\, dx = \frac{\pi}{3} a^2 \{I_{2/3}(2a^3) - I_{-2/3}(2a^3)\}.$$

Also ist (3, 2) durch Hankelfunktionen auszudrücken:

$$\left.\begin{aligned} \Psi &= \gamma\, i^{4/3}\, 3^{-1/2}\, H^{(1)}_{1/3}(i\gamma/3), \\ \Phi &= \gamma\, i^{5/3}\, 3^{-1/2}\, H^{(1)}_{2/3}(i\gamma/3), \end{aligned}\right\} \tag{3, 3}$$

* J. W. Nicholson, Phil. Mag. (6) **18**, 6, 1909.

wo

$$\gamma = 6\,a^3 = 4\,n\,\Theta^3. \tag{3,4}$$

Die Gleichungen (3, 3) zeigen, daß Φ und Ψ gewählt worden sind, um mit der Bezeichnung* Kramers' übereinzustimmen, wenn γ durch (3, 4) gegeben ist.

Nun setzen wir (3, 1) in (1, 3) und (17 b) ein, indem wir berücksichtigen, daß n groß und Θ klein ist:

$$\left.\begin{aligned} \vartheta_n &= \frac{\pi}{16\,n}\int_0 \Psi^2\,\frac{d\Theta}{\Theta} = \frac{\pi}{16\,n}\int_0 \frac{1}{3}\,\Psi^2\,\frac{d\gamma}{\gamma}, \\ \chi_n &= \frac{3\pi}{32\,n^3}\int_0 \Phi^2\,\frac{d\Theta}{\Theta} = \frac{3\pi}{32\,n^3}\int_0 \frac{1}{3}\,\Phi^2\,\frac{d\gamma}{\gamma}. \end{aligned}\right\} \tag{3,5}$$

Die Integrale sind über eine kleine Strecke in der Nähe von $\Theta = 0$ zu nehmen; da aber Φ und Ψ sich für große γ rasch verkleinern, darf man den Weg bis zu ∞ ausdehnen. Nach (16) und (3, 5) ist

$$\left.\begin{aligned} I^z &= \frac{1}{4}\,\pi^2\int_0^\infty \frac{1}{3}\,\Psi^2\,\frac{d\gamma}{\gamma}\cdot Q, \\ I^x &= \frac{1}{4}\,\pi^2\int_0^\infty \frac{1}{3}\,\Phi^2\,\frac{d\gamma}{\gamma}\cdot Q, \end{aligned}\right\} \tag{3,6}$$

und die Gesamtemission nach der Kramersschen Bezeichnung wird

$$\left.\begin{aligned} I^z + I^x &= \frac{1}{4}\,\pi^2\int_0^\infty P(\gamma)\,\frac{d\gamma}{\gamma}\cdot Q \\ &= \frac{\pi}{\sqrt{3}}\,Q. \end{aligned}\right\} \tag{3,7}$$

Dies ist das Resultat von Kramers, welches das Korrespondenzprinzip uns erwarten ließ. Der Verfasser hat die Intensität für verschiedene Fälle berechnet, worin nur $n' \to \infty$ (die Kante). Er findet, daß die Kramersschе Formel noch fast richtig ist.

Der andere Punkt, welcher in der Arbeit von Oppenheimer zu beanstanden ist, ist die Gültigkeit seiner Gleichungen (24). Würden sie immer bis zu $\frac{3}{4}$ der Kantenfrequenz richtig sein, so wären sie außerordentlich wichtig. Beim Ableiten der ersten Formel (23) wird aber $n/q^{1/2}$, d. h. δ, vernachlässigt; und die zweite Formel vernachlässigt δ^2.

* H. A. Kramers, l. c. S. 846.

Außerdem scheint (24) nicht aus (23) zu folgen. Nehmen wir trotzdem an, daß diese Formeln bis zu $\delta = \frac{1}{2}$ gelten, so ergeben sie die Kurven 1 und 4 in seiner Fig. 3 bis zu $\nu = \frac{1}{3}\nu_0$, und die Kurven 2, 3 und 5 bis zu $\nu = \frac{1}{2}\nu_0$.

Da die Kramerssche Formel eine gute Annäherung an die Kante ist, müssen die Kurven in Fig. 3 Ordinaten an der Stelle der Größenordnung der Einheit haben. Dafür soll die Figur ganz wesentlich geändert werden. Wir schreiben

$$I^z + I^x = \frac{\pi}{\sqrt{3}} Q g, \tag{4,0}$$

so daß g ein Faktor ist, der die Kramerssche Formel verbessert. In dem aus Formel (24) gegebenen Teil der Figur wird g nie größer als ungefähr 4. Auch ist an der Kante $g \sim 1$. Infolgedessen wird es schwer, zu glauben, daß der mittlere Wert von g größer als 5 oder 6 ist. Der Einfluß auf die stellaren Undurchsichtigkeiten ist unbefriedigend. In den auf die Kramerssche Arbeit gegründeten Theorien rührt der größte Teil der Absorption von der Befreiung von gebundenen Elektronen her. Unabhängige Berechnungen des Verfassers dieser Notiz deuten darauf hin, daß der Beitrag der gebundenen Elektronen nicht zu vergrößern ist. Multiplikation des Beitrages der freien Elektronen mit 5 oder 6 ergibt nur eine geringe Verbesserung. Für Eisen am Zentrum von Capella wird die Undurchsichtigkeit von 6,8 auf 8,9 vergrößert, während der astronomische Wert 53 ist.

Ich verdanke Herrn Dr. W. H. McCrea die Übersetzung dieser Arbeit ins Deutsche.

Über eine invariante Formulierung der Erhaltungssätze in der allgemeinen Relativitätstheorie*.

Von **Cornel Lanczos** in Berlin.

(Eingegangen am 4. November 1929.)

Die Erhaltungssätze für Impuls und Energie werden nach einer neuen Methode als Randwertprobleme behandelt. Es ergibt sich dabei ein systematischer und gleichzeitig kovarianter Weg, mit Hilfe der „adjungierten Differentialgleichung" alle Erhaltungssätze einheitlich abzuleiten. Außer den üblichen Impulsenergiesätzen existieren noch weitere sechs Erhaltungssätze, von denen drei die Erhaltung des Drehimpulses, drei die geradlinige Bewegung des Schwerpunktes (also das Trägheitsgesetz) enthalten, soweit die spezielle Relativitätstheorie in Frage kommt. Die entsprechenden Sätze lassen sich im statischen Fall auch auf die allgemeine Relativitätstheorie übertragen und damit das Prinzip der geodätischen Linie als Bewegungsgesetz begründen.

In der feldtheoretischen Mechanik treten zwei Arten von Erhaltungssätzen für Impuls und Energie auf: eine differentielle und eine integrale. Die differentielle Formulierung lautet so, daß in jedem beliebig kleinen Volumen die Zunahme der Energie bzw. des Impulses ebenso groß ist wie die von außen zugeströmte Energie bzw. Impuls. Ihren mathematischen Ausdruck gewinnen diese Erhaltungssätze nach der vereinheitlichenden Darstellung der Relativitätstheorie in der Aussage, daß die vierdimensionale Divergenz des Materietensors (Spannungsenergietensors) in jedem Weltpunkt verschwindet.

Die integrale Formulierung der Erhaltungssätze lautet so, daß der Gesamtimpuls und die Gesamtenergie eines abgeschlossenen Systems zeitlich konstant bleiben. Für das dynamische Verhalten spielt gerade diese Form der Erhaltungssätze eine fundamentale Rolle. Im Vergleich mit der Punktmechanik würden den differentiellen Erhaltungssätzen dort die grundlegenden Bewegungsgleichungen entsprechen. Den integralen Erhaltungssätzen hingegen entsprechen die analogen Gesetze über Erhaltung von Gesamtimpuls und Gesamtenergie, die dort als intermediäre Integrale der Bewegungsgleichungen auftreten. Der Unterschied ist nur der, daß für das dynamische Verhalten eines Körpers im Felde die integralen Erhaltungssätze unter Umständen direkter in Erscheinung treten als die differentiellen, besonders solange die innere Struktur des Feldes so weitgehend unbekannt ist, daß man gezwungen ist, für die

* Die Arbeit wurde der ungarischen Akademie der Wissenschaften in ihrer Sitzung vom 3. Juni 1929 durch Prof. R. Ortvay vorgelegt.

feldtheoretische Begründung der Dynamik einen mehr summarischen Weg einzuschlagen, der nur allgemeine Struktureigenschaften des Feldes ausnutzt.

Die differentielle Form der Erhaltungssätze kann leicht allgemein kovariant gemacht werden. Damit ist man also in der Lage, an Stelle der rechtwinkligen Koordinaten allgemeine krummlinige Koordinaten einzuführen, auch kann das euklidische Grundfeld durch ein beliebiges Riemannsches Grundfeld ersetzt werden.

Anders steht es mit den integralen Erhaltungssätzen. Es handelt sich ja um einen vektoriellen Satz, der durch Integration über Vektoren zustande kommt. Vektoren zu addieren hat aber unmittelbar nur in cartesischen Koordinaten einen Sinn. In allgemeinen krummlinigen Koordinaten können die Komponenten von Vektoren, die zu verschiedenen Punkten des Feldes gehören, nicht additiv behandelt werden. Es ist darum wohl zu begreifen, daß die Formulierung der integralen Erhaltungssätze in krummlinigen Koordinaten auf Schwierigkeiten stößt. Mathematisch äußert sich das darin, daß die Differentialgesetze, aus denen man durch Anwendung des Gaußschen Satzes die Integralsätze gewinnt, nunmehr nicht als eine Summe von Differentialquotienten in Erscheinung treten und damit diese Umformung illusorisch machen. Noch akuter wird die Frage im Riemannschen Grundfeld der allgemeinen Relativitätstheorie, wo die rechtwinkligen Koordinaten schon von Haus aus nicht existieren und die krummlinigen Koordinaten gar nicht zu vermeiden sind.

Wohl hat Einstein gezeigt*, wie diese Schwierigkeit zu umgehen ist. Auf Grund der Feldgleichungen, die Metrik und Materietensor verbinden, kann man die restlichen Glieder doch wieder in eine Summe von Differentialquotienten überführen, wodurch die Integralumformung wieder ermöglicht wird. Das Unbefriedigende dabei ist nur, daß man hierbei auf Größen angewiesen ist, denen tensoranalytisch kein invarianter Sinn zukommt, was mit dem sonstigen Geist der Theorie nicht harmoniert, obwohl das Gesamtintegral — wie Einstein betont hat** — in weiten Grenzen vom benutzten Koordinatensystem unabhängig ist.

Es dürfte auch im Hinblick auf andere feldtheoretische Erhaltungssätze nicht ohne Interesse sein, im folgenden eine von den bisherigen Betrachtungsweisen abweichende Behandlung der Erhaltungssätze auseinanderzusetzen, die einen prinzipiellen Hintergrund hat und systematisch gestattet, alle etwa vorhandenen Erhaltungssätze (und in der Tat gibt

* Ann. d. Phys. **49**, 769—822, 1916, S. 809.

** Berl. Ber. 1918, S. 448—459.

es solche außer dem Impulsenergiesatz) auf diesem Wege aufzufinden. Gleichzeitig ist die Methode von Haus aus so, daß die allgemeine Kovarianz im Wesen der Sache liegt.

In der speziellen Relativitätstheorie werden unter Verwendung rechtwinkliger Koordinaten die Erhaltungssätze folgendermaßen abgeleitet. Wir haben vorerst jene Divergenzgleichung, die als dynamische Grundgleichung die Rolle der Bewegungsgleichung in der Punktmechanik übernimmt. Sie lautet unter Benutzung rechtwinkliger Koordinaten mit den üblichen Bezeichnungen:

$$\frac{\partial T_{ia}}{\partial x_a} = 0. \tag{1}$$

Der symmetrische Tensor T_{ik} bedeutet den Spannungsenergietensor, oder wie man auch kurzweg sagt: den Materietensor. Man kann nun auf die linke Seite durch Integration über ein beliebiges vierdimensionales Kontinuum die Gaußsche Integraltransformation anwenden und erhält so für jede geschlossene Begrenzungsfläche dieses Kontinuums, wenn wir das Oberflächenelement mit df bezeichnen:

$$\int T_{ia} \nu_a \, df = 0, \tag{2}$$

ν_i sind die Komponenten der nach außen weisenden Normalen, aufgefaßt als Vektor von der Länge 1.

Ist das Kontinuum räumlich unendlich ausgedehnt und zeitlich begrenzt durch die beiden Schnitte $x_4 = \text{const} = C_1$; $x_4 = \text{const} = C_2$, so nimmt das Oberflächenintegral (2) folgende Form an:

$$\left[\int T_{i4} \, dw\right]_1 - \left[\int T_{i4} \, dw\right]_2 = 0 \tag{3}$$

oder

$$\int T_{i4} \, dw = \text{const}. \tag{4}$$

Jetzt ist nämlich $\nu_4 = \pm 1$, die übrigen $\nu_i = 0$ und $df = dw$, wenn dw das gewöhnliche dreidimensionale Volumelement bedeutet. (Diese etwas ungewohnte Bezeichnung ist gewählt, weil dv für das vierdimensionale Volumelement reserviert bleiben soll.) In dieser Form des Oberflächenintegrals haben wir es mit den eigentlichen „Erhaltungssätzen“ in unmittelbarer Bedeutung des Wortes zu tun, denn Gleichung (4) sagt tatsächlich die zeitliche Erhaltung des Gesamtimpulses bzw. der Gesamtenergie aus, wenn wir die vier Größen T_{i4} mit der Impuls- bzw. Energiedichte identifizieren.

Man kann das Wesen der integralen Erhaltungssätze in der allgemeineren Form (2) darin erblicken, daß zwischen den Randwerten der

T_{ik} — infolge Bestehens der Differentialgleichung (1) im Innern des Gebietes — bestimmte Beziehungen bestehen, die gerade im Verschwinden dieser Integrale zum Ausdruck kommen. Die Existenz dieser Beziehungen ist ja im gegebenen Falle auf der Hand liegend, da die Anwendung der Gaußschen Integralumformung in die Augen springt. Dasselbe würde aber gar nicht mehr der Fall sein, wenn die Divergenzgleichung (1) nicht mehr in rechtwinkligen Koordinaten vorliegen würde. In allgemeinen krummlinigen Koordinaten nimmt die Gleichung (1) folgende Form an:

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, T_i^a}{\partial x_a} - \Gamma_{ia}^{\beta} T_{\beta}^{a} = 0. \tag{5}$$

Dieser Gleichung sieht man es gar nicht mehr an, daß sie sich bei entsprechender Transformation der Koordinaten in eine Summe von Differentialquotienten auflöst. Trotzdem bestehen auch jetzt die vier Beziehungen zwischen den Randwerten, die sich in rechtwinkligen Koordinaten in der Form (2) darstellten. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß auch noch andere Oberflächenintegrale existieren, die noch zu weiteren Erhaltungssätzen Veranlassung geben könnten.

Wir werfen die Fragen auf: Kann man bei einer gegebenen Differentialgleichung oder einem System solcher Gleichungen nicht prinzipiell entscheiden, ob infolge Bestehens der Gleichungen „Oberflächensätze“ existieren, also Beziehungen zwischen den Randwerten (eventuell auch ihren Ableitungen)? Und wenn ja, welche sind diese Beziehungen? Wenn diese Fragen wirklich in positivem Sinne zu beantworten sind — und das ist in der Tat der Fall, wie wir sehen werden —, so müssen sich unsere „Erhaltungssätze“ auf diesem Wege systematisch finden lassen, auch wenn die Differentialgleichung in einer Form vorliegt, die die Anwendbarkeit des Gaußschen Satzes nicht unmittelbar erkennen läßt.

Die beiden Fälle, ob Randwertbeziehungen bestehen oder nicht, lassen sich mathematisch auch folgendermaßen unterscheiden. Man darf die Randwerte der in Frage stehenden Größen frei vorschreiben oder nicht, je nachdem ob die Randwertbeziehungen fehlen oder da sind. Denken wir uns die vorgeschriebenen Randwerte außer den Differentialgleichungen mit zu den Bestimmungsstücken des Systems gehörend. Wenn jetzt die Randwerte irgendwie vorgeschrieben sind, und es existieren Oberflächensätze, so ist dieses System offenbar widerspruchsvoll. Denn die Randwerte müßten ja so vorgeschrieben sein, daß jene Beziehungen zwischen ihnen erfüllt sind. Bei fehlenden Oberflächenintegralen hin-

gegen dürfen die Randwerte beliebig gegeben sein, das System enthält keine Widersprüche. Die Frage nach der Existenz von Oberflächenintegralen läßt sich also jetzt überführen in die Frage, ob ein gegebenes System von Differentialgleichungen mit vorgeschriebenen Randbedingungen Lösungen besitzt oder nicht. Wenn bei beliebigen Randbedingungen Lösungen möglich sind, so existieren die fraglichen Oberflächenintegrale nicht. Wenn hingegen Einschränkungen für die Randbedingungen notwendig sind, damit eine Lösung da ist, so existieren eben Beziehungen zwischen den Randwerten, und wenn wir die einschränkenden Bedingungen explizite angeben können, so haben wir damit schon die gesuchten Oberflächenintegrale, die das Bestehen der Differentialgleichungen mit sich bringen.

Das skizzierte Problem läßt sich tatsächlich ganz allgemein lösen durch Anlehnung an die Theorie der gewöhnlichen linearen Gleichungssysteme. Bei einem solchen System kann man immer prinzipiell entscheiden, ob dasselbe widerspruchsvoll ist oder nicht, und die sinngemäße Übertragung der Methode gibt eine vollständige Lösung der aufgeworfenen Frage. Dabei kommt es weder auf die Zahl der Gleichungen an, noch auf die Ordnung der Differentiationen, die einzige Bedingung ist, daß es sich um lineare Gleichungen handeln soll — eine Bedingung, die bei den üblichen Feldtheorien immer erfüllt ist. Gerade mit Rücksicht auf die Allgemeinheit und vielfache Anwendbarkeit der Methode lohnt es sich, vor ihrer Ausnutzung für das uns interessierende Problem erst den allgemeinen Gedankengang auseinanderzusetzen und an Hand einiger einfacher Beispiele zu illustrieren*.

Die erwähnten Methoden der linearen Gleichungssysteme kann man aus folgendem Grunde heranziehen. Wenn wir das Kontinuum in ein genügend dichtes Punktgitter auflösen und die Differentialquotienten durch die Differenzenquotienten ersetzen, so wird ein beliebiges System von Differentialgleichungen praktisch äquivalent einem System von gewöhnlichen linearen Gleichungen mit sehr vielen Unbekannten. Die für solche Systeme geltenden Theoreme werden dadurch auf Differentialgleichungen, gleichgültig welcher Ordnung und welcher Anzahl und mit wieviel Unbekannten, unmittelbar übertragbar.

---

* Mit dieser allgemeinen Methode lassen sich alle feldtheoretischen Erhaltungssätze systematisch behandeln, wie das Verfasser in einer gesonderten Untersuchung für die Erhaltungssätze der Maxwellschen Theorie, der Schrödingerschen Theorie, der Diracschen Theorie zeigen möchte.

Es sei ein System von linearen Gleichungen vorgelegt von der Form:

$$\left.\begin{aligned} L_1(y_1, y_2, \dots y_n) &= c_1 \\ L_2(y_1, y_2, \dots y_n) &= c_2 \\ &\vdots \\ L_m(y_1, y_2, \dots y_n) &= c_m \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

mit gegebenen „rechten Seiten“: $c_1, c_2, \dots c_m$, während die linken Seiten homogene lineare Formen der n Veränderlichen $y_1, y_2, \dots y_n$ bedeuten sollen.

Wir fragen jetzt: Dürfen die rechten Seiten des Systems $c_1, c_2, \dots c_m$ frei vorgeschrieben werden, damit Lösungen bestehen, oder müssen zwischen ihnen Bedingungen beachtet werden, um nicht zu einem Widerspruch zu gelangen?

Die Antwort auf diese Frage lautet: Die rechten Seiten dürfen immer frei vorgeschrieben sein, wenn zwischen den linken Seiten keine identischen Relationen bestehen. Jeder identischen Relation der linken Seiten entspricht aber eine entsprechende Bedingung für die rechten Seiten, und andererseits sind das alle Bedingungen, die für die rechten Seiten vorgeschrieben sind.

Unter „identischer Relation“ der linken Seiten ist folgendes zu verstehen. Man suche ein Faktorensystem $\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_m$ zu finden, das den Ausdruck

$$\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2 + \cdots \alpha_m L_m \tag{7}$$

identisch gleich Null macht, d. h. bei beliebigen Werten der Veränderlichen $y_1, y_2, \dots y_n$. Ist kein von Null verschiedenes Faktorensystem vorhanden, das dieses leistet, so besteht eben keine identische Relation (keine innere Abhängigkeit), und die rechten Seiten sind frei vorschreibbar. Findet sich hingegen ein solches System, so bedeutet das für die rechte Seite der Gleichungen die Bedingung

$$\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2 + \cdots \alpha_m c_m = 0. \tag{8}$$

Jedem unabhängigen Faktorensystem entspricht eine solche Bedingung, und andererseits gibt es keine anderen Bedingungen, die eingehalten werden müssen.

Wir übertragen das gewonnene Resultat auf das Problem der Differentialgleichungen. Nehmen wir vorerst der Einfachheit halber eine einzige Gleichung mit einer einzigen Unbekannten, da wir alles Charakteristische bereits an diesem Fall studieren können. Es sei also irgendeine lineare homogene Differentialgleichung gegeben, angedeutet durch

$$D(\varphi) = 0, \tag{9}$$

wobei φ eine Funktion der unabhängigen Variablen (der Koordinaten) $x_1, x_2, \ldots$ sei, was aber nicht explizit hingeschrieben zu werden braucht. Dem Faktorensystem α entspricht jetzt eine noch unbestimmte Funktion ψ, mit der die Gleichung zu multiplizieren ist, der Summation (7) entspricht eine Integration über das ganze betrachtete Gebiet. Wir haben also folgendes Integral zu bilden:

$$\int \psi D(\varphi)\, dv \tag{10}$$

(dv das Volumenelement). Nun wenden wir die Methode der partiellen Integration an, wie es uns auch aus der Variationsrechnung beim Hamiltonschen Prinzip geläufig ist. Irgendein allgemeines Glied von der Form

$$A \psi \frac{\partial^n \varphi}{\partial x_k^n} \tag{11}$$

läßt sich umformen in

$$\frac{\partial}{\partial x_k}\left(A \psi \frac{\partial^{n-1} \varphi}{\partial x_k^{n-1}}\right) - \frac{\partial (A \psi)}{\partial x_k} \frac{\partial^{n-1} \varphi}{\partial x_k^{n-1}}, \tag{11a}$$

und damit wird die Differentiationsstufe um Eins erniedrigt, während das erste Glied ein vollständiger Differentialquotient ist und so bei der Integration zu einem Oberflächenintegral umformbar ist.

Auf diese Weise kann man durch immer weitere Erniedrigung der Differentiation das Integral (9) unter allen Umständen schließlich auf folgende Form bringen:

$$\int \psi D(\varphi) dv = \text{Oberflächenintegral} + \int \varphi \bar{D}(\psi)\, dv. \tag{12}$$

Der Differentialausdruck $\bar{D}(\psi)$, zu dem man auf diesem Wege gelangt, ist nichts anderes als der sogenannte „adjungierte Differentialausdruck", der zu $D(\varphi)$ gehört.

Die Summe (7) erscheint nunmehr in Form der rechten Seite von (12), und nun soll ein identisches Verschwinden eintreten bei beliebigen Werten der Unbekannten — also in diesem Falle bei beliebigen Werten von φ im Innern des Gebiets. Daraus folgt also für das Volumenintegral der rechten Seite, daß der Integrand in jedem Punkt verschwinden muß:

$$\bar{D}(\psi) = 0. \tag{13}$$

Dieser Bedingung muß der Multiplikator ψ genügen. Sie stellt die sogenannte „adjungierte Differentialgleichung" dar.

Weiterhin muß auch das noch übrig bleibende Oberflächenintegral verschwinden. Es ist jedoch zu beachten, daß in unserem Problem, wie angemerkt, nicht nur die Differentialgleichung vorgegeben sein soll,

sondern auch noch gewisse Randwerte — z. B. die Werte von φ am Rande des Gebiets. Diese Randbedingungen von der Form

$$\varphi = \varphi_0 \text{ am Rande} \tag{14}$$

haben wir nun auch als zum Gleichungssystem hinzugehörend zu betrachten, und nach der allgemeinen Vorschrift werden diese Gleichungen zur Einführung eines neuen unbestimmten Multiplikators χ und eines zu (12) hinzutretenden Oberflächenintegrals

$$\int \chi \varphi \, df \tag{15}$$

Veranlassung geben. Das Nullsetzen des resultierenden Oberflächenintegrals bei beliebigen Werten von φ oder dessen Ableitungen am Rande wird nun einerseits zur Bestimmung des Faktors χ führen, andererseits für ψ noch Randbedingungen mit sich bringen.

Wir wollen an einem elementaren Beispiel die praktische Durchführung der Methode zeigen. Im Falle der gewöhnlichen Potentialgleichung

$$\Delta \varphi = 0 \tag{16}$$

ist es bekannt, daß zur Bestimmung des Potentials im Innern die Randwerte an der Begrenzung ganz frei vorgegeben werden dürfen. Demgegenüber muß bei der sogenannten „Randwertaufgabe zweiter Art", wo die Ableitungen von φ nach der Normalen gegeben sind: $\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}$, folgendes „Erhaltungsgesetz" beachtet werden (Verschwinden der Gesamtströmung, Inkompressibilitätsbedingung idealer Flüssigkeiten in der Hydrodynamik):

$$\int \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} df = 0, \tag{17}$$

was ja auch die unmittelbare Anwendung des Gaußschen Satzes auf die Gleichung (16) zeigt.

Die Anwendung der allgemeinen Methode gibt diese Resultate auf folgendem Wege. Wir haben vorerst:

$$\int \psi \Delta \varphi \, dv = \int \left(\psi \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} - \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) df + \int \varphi \Delta \psi \, dv. \tag{18}$$

Bei vorgegebenen Randwerten von φ [s. Gleichung (14)] haben wir das Integral (15) zum Oberflächenintegral von (18) zu addieren, und nun

erhalten wir nach dem Prinzip des identischen Verschwindens folgende Bedingungsgleichungen für die Multiplikatoren ψ und χ:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\psi &= 0 \quad \text{im Innern,} \\ \psi &= 0 \quad \text{am Rande,} \\ \chi &= \frac{\partial\psi}{\partial\nu} \quad \text{am Rande.} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Für ψ wird also gefordert, daß es die Potentialgleichung befriedigen und außerdem am Rande überall verschwinden soll. Bekanntlich muß dann ψ überall verschwinden und damit verschwindet auch χ. So existiert also jetzt kein von Null verschiedenes Faktorensystem, und das Vorgeben der Randwerte kann ganz beliebig geschehen.

Bei der zweiten Randwertaufgabe erhalten wir folgende Bedingungsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\psi &= 0 \quad \text{im Innern,} \\ \frac{\partial\psi}{\partial\nu} &= 0 \quad \text{am Rande,} \\ \chi &= -\psi \quad \text{am Rande.} \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Jetzt gibt es eine (und nur eine) von Null verschiedene ψ-Funktion, die den geforderten Bedingungen wirklich gehorcht, nämlich

$$\psi = \text{const.} \tag{21}$$

Damit wird auch $\chi = \text{const}$, und es existiert somit jetzt tatsächlich ein von Null verschiedenes Faktorensystem von der verlangten Art. Die damit verbundene Bedingung (8) für die „gegebene rechte Seite" des Gleichungssystems nimmt dann aber, wie leicht ersichtlich, die Form (17) an, so daß wir diesen einfachen „Erhaltungssatz" hier auf systematischem Wege wiederfinden, gleichzeitig auch sehen, daß es die einzige notwendige Beziehung zwischen den Randwerten darstellt.

Charakteristisch ist, daß die bestimmende Differentialgleichung (13), also die „adjungierte Differentialgleichung", auf alle Fälle bestehen muß. Nur die ergänzenden Randbedingungen werden sich von Fall zu Fall je nach Art der gestellten Randwertaufgabe ändern.

Charakteristisch ist weiterhin, daß das adjungierte System immer um so überbestimmter ist, je unterbestimmter das ursprüngliche System ist, und umgekehrt. Je weniger Randwerte für φ oder dessen Ableitungen vorgeschrieben werden, um so weniger werden zwischen denselben Beziehungen bestehen müssen, um so weniger wird also der Multiplikator ψ existieren, gerade infolge seiner Überbestimmung. Wenn z. B. die Ableitungen von φ nach der Normalen nicht auf dem ganzen

Rande, sondern auf einem beliebig großen Teilgebiet desselben vorgeschrieben werden, so haben wir für ψ als Randbedingung nicht nur die Bedingung $\frac{\partial \psi}{\partial \nu} = 0$ zu erfüllen, sondern an allen Stellen, wo $\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}$ nicht vorgeschrieben wurde, auch noch die zusätzliche Bedingung $\psi = 0$. Und bei so starker Einschränkung gibt es dann natürlich kein von Null verschiedenes ψ, das allen Bedingungen gehorchen kann.

Wenn umgekehrt zu viel Randbedingungen vorgeschrieben sind, so wird die Funktion ψ auf alle Fälle existieren, da das „zu viel" gerade das bedeutet, daß bereits ein Teil der Angaben zur Bestimmung genügen würde, die übrigen also nicht unabhängig sind. Wenn z. B. im obigen Beispiel sowohl die Randwerte als auch die Ableitungen nach der Normalen am ganzen Rande vorgegeben sind, also eine starke Überbestimmung vorliegt, so ist ψ nur der Differentialgleichung (13) unterworfen, ohne jede zusätzliche Randbedingung. Jetzt ist also das adjungierte System stark unterbestimmt, und es gibt unendlich viele voneinander unabhängige Lösungen, entsprechend den unendlich vielen Beziehungen, die zwischen den Randwerten und deren Ableitungen bestehen.

Zwischen den beiden Extremen gibt es eine Mitte, wo das adjungierte System weder überbestimmt noch unterbestimmt ist, sondern gerade eine eindeutige Bestimmtheit hat. Wenn in unserem Beispiel alle Randwerte von φ gegeben sind, so hat das adjungierte System noch keine von Null verschiedene Lösung. Wird aber der Funktionswert auch noch in irgendeinem inneren Punkt des Gebietes gegeben, so darf das nicht mehr frei geschehen, da die Randwerte ja schon zur Bestimmung ausreichen. Jetzt bekommt also das adjungierte System eine — und nur eine — von Null verschiedene Lösung.

Die Verhältnisse gestalten sich dann folgendermaßen. Das ursprüngliche System lautet:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\varphi &= 0 \quad \text{im Innern,} \\ \varphi &= \varphi_0 \quad \text{am Rande,} \\ \varphi &= \varphi_P \quad \text{im Punkte } P. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Das adjungierte System für die entsprechenden drei unbestimmten Multiplikatoren ψ, χ, ϱ lautet:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\psi &= 0 \quad \text{im Innern, jedoch nicht im Punkte } P, \\ \psi &= 0 \quad \text{am Rande,} \\ \chi &= \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \quad \text{am Rande,} \\ \Delta\psi &= -\varrho \quad \text{im Punkte } P. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

(Genauer genommen müßte man wegen der Kontinuität statt „Punkt P" die unendlich kleine Nachbarschaft $d\sigma$ dieses Punktes sagen.) Die Beziehung, die sich infolge der Existenz dieses Faktorensystems nach Gleichung (8) für die rechten Seiten ergibt, lautet

$$\int \varrho\, \varphi_P\, d\sigma + \int \chi\, \varphi_f\, df = 0 \tag{24}$$

oder

$$\varphi_P \int \varrho\, d\sigma = -\int \frac{\partial \psi}{\partial \nu}\, \varphi_f\, df. \tag{25}$$

Durch diese Gleichung wird der Funktionswert φ_P im Innern des Gebietes durch die Randwerte φ_f ausgedrückt. Unser Multiplikator ψ, der diese Beziehung vermittelt, ist nichts anderes als die sogenannte „Greensche Funktion". Es ist von Interesse zu verfolgen, in wie natürlicher Weise die Greensche Funktion und das Lösungstheorem der Differentialgleichungen von dem hier behandelten allgemeinen Gesichtspunkt der Randwertzusammenhänge aus in Erscheinung tritt und sich einem allgemeineren Rahmen unterordnet.

Wir kommen jetzt dazu, das hier prinzipiell auseinandergesetzte Verfahren auf unser vorliegendes Problem in Anwendung zu bringen. Der Unterschied gegenüber den eben behandelten Beispielen besteht nur darin, daß wir es jetzt nicht mit einer einzigen (skalaren) Differentialgleichung zu tun haben, sondern mit einem System von Gleichungen, nämlich dem vektoriellen System (1), das die Erhaltung von Impuls und Energie feldtheoretisch ausdrückt. Da wir danach fragen, was für Zusammenhänge zwischen den Randwerten infolge dieser Gleichungen bedingt werden, so nehmen wir als Zusatzgleichungen noch hinzu:

$$T_{ik} = \text{am Rande gegeben.} \tag{26}$$

Als unbestimmter Multiplikator wird jetzt nicht eine skalare Funktion, sondern ein Vektor in Aktion treten, den wir mit V_i bezeichnen wollen. Nach dem allgemeinen Programm haben wir vorerst die skalare Summe zu bilden:

$$\int V_i \frac{\partial T_{i\alpha}}{\partial x_\alpha}\, dv. \tag{27}$$

Die partielle Umformung ergibt

$$\int V_\alpha \frac{\partial T_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta}\, dv = \int T_{\alpha\beta}\, V_\alpha\, \nu_\beta\, df - \int T_{\alpha\beta} \frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}\, dv. \tag{28}$$

Das Randintegral der rechten Seite gibt keine Randbedingungen für V_i, da es kompensiert wird durch jenes Randintegral, das infolge der Be-

dingung (26) mit einem neuen unbestimmten Faktor multipliziert hinzuzufügen ist. So hat also der Multiplikator V_i nur der Differentialgleichung

$$\frac{\partial V_i}{\partial x_k} = 0 \tag{29}$$

zu genügen, ohne zusätzliche Randbedingungen. Die Beziehung zwischen den Randwerten, die durch diesen Vektor vermittelt wird, lautet

$$\int T_{\alpha\beta} V_\alpha \nu_\beta \, df = 0. \tag{30}$$

Die Bestimmungsgleichung (29) ist stark überbestimmt. Das ist im Einklang mit dem stark unterbestimmten Charakter der Ausgangsgleichung. Da für einen Tensor (16 Größen) nur eine vektorielle Bedingung (4 Gleichungen) vorgeschrieben wird, ist die Bindung zwischen den Funktionswerten nur gering und damit auch die Möglichkeit für Beziehungen zwischen den Randwerten.

Trotzdem hat die Gleichung (29) von Null verschiedene Lösungen. Es sind dies die Lösungen

$$V_i = \text{const}, \tag{31}$$

die wir in vier unabhängige Lösungen zerlegen können, indem wir je ein $V_i = 1$, die übrigen Komponenten $= 0$ setzen. Das ergibt vier Gleichungen, die nichts anderes sind als die Gleichungen (2), welche man auch durch unmittelbare Anwendung des Gaußschen Satzes ableiten kann.

Zu beachten ist aber die ganz andere Form, in der die Erhaltungssätze hier auftauchen. Hier wird nicht über Vektoren integriert, die Erhaltungssätze werden vielmehr auf Grund einer skalaren Gleichung gewonnen. In dieser Gleichung erscheint ein Hilfsvektor V_i, der durch eine Differentialgleichung bestimmt wird.

Dieser veränderte Charakter bedingt nun auch, daß die allgemein kovariante Formulierung gar keine Schwierigkeiten mehr macht. Wir brauchen nur die Unterscheidung zwischen kovariant und kontravariant einzuführen, weiterhin die gewöhnliche Differentiation durch die „kovariante Differentiation“ zu ersetzen — es sei für die letztere Operation das Symbol ϑ in Anwendung gebracht —, um naturgemäß alles in beliebige krummlinige Koordinaten zu übertragen. Die Erhaltungssätze erscheinen dann zusammengefaßt in der einen skalaren und invarianten Gleichung:

$$\int T^{\alpha\beta} V_\alpha \nu_\beta \, df = 0, \tag{32}$$

wo der Hilfsvektor V_i durch die Differentialgleichung

$$\frac{\vartheta V_i}{\vartheta x_k} = 0 \tag{33}$$

allgemein kovariant bestimmt wird. Diese Art der Formulierung genügt nunmehr allen Forderungen der allgemeinen Invarianz.

Wir haben bis jetzt nicht ausgenutzt, daß der Materietensor ein symmetrischer Tensor ist. Dadurch haben wir es nicht mit 16, sondern nur mit 10 Größen zu tun, das Gleichungssystem (1) ist also in Wirklichkeit nicht so stark unterbestimmt, wie bis jetzt angenommen. Demgemäß wird durch diese Symmetriebedingung auch die Überbestimmung des adjungierten Systems gemildert werden müssen. Das ist tatsächlich der Fall. Die Betrachtung der Gleichung (28) zeigt, daß das Volumintegral in folgender Form geschrieben werden kann:

$$\frac{1}{2}\int T^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}+\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\alpha}\right)dv. \tag{34}$$

(Hier ist gleich alles kovariant geschrieben.) Das identische Verschwinden bei beliebigem $T_{ik}=T_{ki}$ verlangt also nicht das Bestehen der 16 Gleichungen (33), sondern nur die weniger scharfen 10 Gleichungen:

$$\frac{\partial V_i}{\partial x_k}+\frac{\partial V_k}{\partial x_i}=0. \tag{35}$$

Die im vorhergehenden betrachteten Erhaltungssätze (2) würden auch bei einem unsymmetrischen Spannungsenergietensor Gültigkeit haben. Durch die Symmetrie dieses Tensors kommen noch neue Erhaltungssätze hinzu, entsprechend dem Umstand, daß die Gleichung (35) allgemeinere Lösungen besitzt als die Gleichung (33). Bei Verwendung rechtwinkliger Koordinaten lautet die Bestimmungsgleichung für V_i:

$$\frac{\partial V_i}{\partial x_k}+\frac{\partial V_k}{\partial x_i}=0, \tag{35a}$$

und nun haben wir nicht nur die Lösungen $V_i=\text{const}$, sondern außerdem noch sechs weitere voneinander unabhängige Lösungen. Nämlich für irgendein bestimmtes Indexpaar i, k:

$$V_i=x_k, \quad V_k=-x_i; \tag{36}$$

die übrigen $V_\alpha=0$. Es kommen also zu den bisherigen Erhaltungssätzen noch sechs weitere hinzu, die so lauten:

$$\int (x_k T_{i\alpha}-x_i T_{k\alpha})\nu_\alpha df=0. \tag{37}$$

Legen wir die Integrationsfläche wieder so wie bei (4), um zu den eigentlichen „Erhaltungssätzen“ zu gelangen, so nehmen die Gleichungen (37) folgende Form an:

$$\int (x_k T_{i4}-x_i T_{k4})dw=\text{const}. \tag{38}$$

Für die Interpretation dieser Beziehungen haben wir zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem, ob die zwei Indizes i und k beide räumlich sind oder nur der eine von ihnen. Die drei Gleichungen, die dem ersten Falle entsprechen, drücken den Erhaltungssatz des Impulsmoments („Flächensatz" der Mechanik) aus.

Den restlichen drei Gleichungen, die resultieren, wenn x_i eine der räumlichen Koordinaten bedeutet, während x_k mit x_4 identifiziert wird und somit der Zeit proportional ist, kommt für die Dynamik des Massenpunktes eine besondere Bedeutung zu. Wir führen die Koordinaten ξ_i des „Schwerpunktes" des Systems ein durch folgende Gleichungen:

$$\int x_i T_{44}\, dw = \xi_i \int T_{44}\, dw \qquad (i = 1, 2, 3) \tag{39}$$

und setzen außerdem noch:

$$M = \int T_{44}\, dw. \tag{40}$$

Bedenken wir, daß T_{44} — ursprünglich die Energiedichte — im Sinne der Relativitätstheorie gleichzeitig auch als Massendichte anzusprechen ist, so sehen wir, daß die drei durch (39) eingeführten Koordinaten ξ_i wirklich als Definition des Schwerpunktes zu betrachten sind, und die Größe M ist nichts anderes als die Gesamtmasse, die nach dem Energiesatz konstant bleiben muß.

Beachten wir weiterhin, daß im Sinne der bereits früher gewonnenen Erhaltungssätze von Impuls und Energie

$$\int T_{i4}\, dw = \text{const} = J_i \tag{41}$$

ist, so können wir der Gleichung (38) folgende Formulierung geben:

$$M\xi_i = A_i + J_i x_4 \tag{42}$$

oder

$$M \frac{d\xi_i}{dx_4} = J_i. \tag{43}$$

Diese Gleichung sagt aus, daß der Schwerpunkt des Systems sich geradlinig und gleichförmig bewegt, enthält also das Galileische Trägheitsgesetz.

In der Punktmechanik würde die Beziehung (43), nach der die Gesamtmasse, multipliziert mit der Geschwindigkeit des Schwerpunktes, gleich dem Gesamtimpuls ist, eine selbstverständliche Beziehung darstellen, und die gleichförmige Bewegung des Schwerpunktes würde bereits durch das Impulsgesetz garantiert sein. Dort wird nämlich der Impuls des Massenpunktes von Anfang an als Masse mal Geschwindigkeit eingeführt. In der Feldmechanik liegen die Verhältnisse anders. Hier hat der Impuls

vorerst gar nichts mit irgendeiner Geschwindigkeit zu tun; die Impuls- bzw. Energiedichte erscheint vielmehr nur als vierte Spalte des Spannungsenergietensors. Der Zusammenhang der Schwerpunktgeschwindigkeit mit dem Gesamtimpuls und das damit bedingte Trägheitsgesetz ist aus dem Impulsenergiesatz noch keineswegs zu entnehmen, stellt vielmehr einen weiteren unabhängigen Erhaltungssatz dar, der durch die Symmetrie des Materietensors zustande kommt. Der Impulsenergiesatz würde auch bei einem unsymmetrischen Spannungsenergietensor Gültigkeit haben; auf ein direktes Bewegungsprinzip hingegen, wie es in Gleichung (43) für den Schwerpunkt zum Ausdruck kommt, könnte man ohne die Symmetrie nicht schließen.

Es ist von Wichtigkeit zu bemerken, daß in der Divergenzfreiheit des Materietensors, vereinigt mit seiner Symmetrie, ohne jede weitere Annahmen bereits ein dynamisches Prinzip verborgen liegt: das Trägheitsgesetz für den Schwerpunkt. Weiß man von einer Masse, daß sie auf ein sehr kleines Raumgebiet konzentriert ist, d. h. also, daß der Materietensor außerhalb dieses Gebiets verschwindet und praktisch von einem „Massenpunkt" die Rede ist, so können wir aus dieser allgemeinen Tatsache bereits die Folgerung ziehen, daß die Bewegung des Massenpunktes geradlinig und gleichmäßig sein muß, ganz gleichgültig, wie im übrigen der Materietensor in jenem kleinen Gebiet beschaffen sein mag.

Dieses Ergebnis ist besonders im Hinblick auf die allgemeine Relativitätstheorie von Bedeutung. Durch den Zusammenhang des Materietensors mit dem verjüngten Riemannschen Krümmungstensor R_{ik} ist dort die Divergenzfreiheit des Materietensors eine mathematisch bedingte Notwendigkeit, ebenso wie seine Symmetrie bereits aus der geometrischen Interpretation folgt. Schreiben wir nun die Feldgleichungen des Gravitationsfeldes hin:

$$R_{ik} = 0. \tag{44}$$

Diese Gleichungen haben bekanntlich keine durchgängig regulären Lösungen, abgesehen von der trivialen euklidischen Lösung. Zur Darstellung der wirklichen Massenfelder muß man Lösungen mit Singularitäten heranziehen. Das mathematisch (und auch physikalisch) Unbehagliche einer Singularität kann aber auf folgendem Wege umgangen werden. In der Nähe der Singularität, wo die g_{ik} gegen Unendlich streben, denken wir uns eine „Abrundung" vorgenommen, d. h. wir ersetzen den vorgegebenen Funktionenverlauf in einer kleinen Umgebung um die Singularität herum durch einen anderen Verlauf, bei dem wir dafür sorgen, daß die Funktionen samt ihren ersten Ableitungen alle endlich und stetig bleiben

sollen, mit stetigem Anschluß an der Grenze. So eine Abrundung ist offenbar immer möglich und kann auf unendlich vielen Wegen erreicht werden, denn das einzige, was wir innerhalb des kleinen Gebiets verlangen, ist nur die Regularität der Lösung. Natürlich ist jetzt in dem umgrenzten Gebiet die Differentialgleichung (44) nicht mehr erfüllt. Vielmehr kann man aus den abgerundeten Funktionen die R_{ik} ausrechnen, die sich als von Null verschieden ergeben werden. Man kann also die homogene Differentialgleichung (44) mit Singularitäten ersetzen durch die inhomogene Gleichung

$$R_{ik} = b_{ik} \tag{45}$$

ohne Singularitäten, wobei die b_{ik} nur in einem beliebig kleinen Gebiet um die Singularitäten der ursprünglichen Gleichung herum von Null verschieden sein sollen. Man kann durch dieses „Abrundungsverfahren" eine homogene Differentialgleichung mit Singularitäten praktisch ersetzen durch die inhomogene Gleichung bei vorgegebener rechter Seite mit durchgängig regulärem Funktionenverlauf. Ein solches Verfahren ist offenbar bei beliebigen Differentialgleichungen immer statthaft. Als einfachstes Beispiel diene die gewöhnliche Laplacesche Potentialgleichung $\Delta\varphi = 0$ mit gegebenen Singularitäten, und demgegenüber die „abgerundete" Formulierung $\Delta\varphi = -4\pi\varrho$, die Poissonsche Gleichung, mit gegebener Dichteverteilung ϱ, die natürlich nur in kleinen Raumgebieten als von Null verschieden vorausgesetzt werden darf. Es hat vielfache Vorteile, eine in ihrer allgemeinen Struktur schwer zu übersehende Singularität durch eine Abrundung zu umgehen und an ihrer Stelle die Feldfunktion ϱ (die „rechte Seite" der Gleichung) einzuführen*. Man kann ja die Lösung der ursprünglichen Gleichung auch auf diesem Wege nachträglich wieder rekonstruieren. Zu diesem Zwecke brauchen wir nur den Funktionenverlauf von φ, wie er sich im Außenraum (wo $\varrho = 0$ ist) manifestiert, in den Innenraum analytisch fortzusetzen, dann bleibt jetzt auch im Innenraum die homogene Differentialgleichung erhalten; es wird sich aber ganz von selbst eine Singularität einstellen. Damit wird die tatsächliche Äquivalenz der beiden Betrachtungsweisen offensichtlich.

In einem Punkte unterscheidet sich das eben angeführte Beispiel der Potentialgleichung von den Gleichungen (45), wie sie in der Einsteinschen Gravitationstheorie auftreten. Bei der Potentialgleichung — ebenso

* Für nicht-lineare Gleichungen, wie sie die allgemeine Relativitätstheorie benötigt, hat dieses Verfahren auch noch den Vorteil, daß starke Felder ganz vermieden werden können und dadurch die Methode der sukzessiven Approximation anwendbar wird.

wie bei ihrer vierdimensionalen Form: der Wellengleichung — kann man die rechte Seite der Gleichung ganz beliebig vorschreiben. Man kann also jenes unendlich kleine Gebiet, in dem die Massendichte von Null verschieden ist, als eine beliebige „Weltröhre" des vierdimensionalen Kontinuums vorschreiben. Dieselbe Freiheit besteht auch bei den Maxwellschen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes. Die singuläre Weltlinie, die beim Übergang zu den homogenen Gleichungen resultiert und als Bahn des Massenpunktes — bzw. des Elektrons — anzusprechen ist, wird also durch die Feldgleichungen gar nicht eingeschränkt. Der Punkt könnte beliebige Bewegungen ausführen, ohne mit den Feldgleichungen in Widerspruch zu geraten. Diese Freiheit entspricht offenbar nicht den wirklichen Verhältnissen, sie entspricht nicht der Tatsache, daß eine eindeutig determinierte Dynamik vorhanden ist. Diese Dynamik steckt in den Gleichungen des elektromagnetischen Feldes nicht drin, sie muß als besonderes, von außen kommendes — und mehr oder weniger empirisch begründetes — Prinzip zu den Feldgleichungen hinzugenommen werden, was offensichtlich unbefriedigend ist.

Die allgemeine Relativitätstheorie bietet hier ganz neue Möglichkeiten. Die rechte Seite der Gleichung (45) darf nicht irgendwie vorgegeben sein, sondern ist einer ganz bestimmten vektoriellen Bedingung zu unterwerfen. Bilden wir denjenigen Tensor, den wir als „Materietensor" zu interpretieren haben:

$$T_{ik} = R_{ik} - \tfrac{1}{2} R g_{ik} = b_{ik} - \tfrac{1}{2} b g_{ik}, \tag{46}$$

so ist dieser symmetrische Tensor infolge einer mathematischen Identität von Haus aus divergenzfrei. Es muß also b_{ik} notwendigerweise so vorgeschrieben sein, daß diese Bedingung erfüllt ist. Nun haben wir aber gesehen, daß die Tatsache der Symmetrie und der Divergenzfreiheit des Materietensors bereits genügt, um den Schwerpunktsatz abzuleiten, und die Bahn des Schwerpunktes fällt ja beim Übergang zur Singularität praktisch mit der Bahn des Massenpunktes zusammen. Es kann also der Singularitätskanal der Feldgleichungen (44) im vierdimensionalen Kontinuum keinesfalls frei vorgezeichnet werden, er ist vielmehr als gerade Linie — in der Riemannschen Geometrie also als geodätische Linie — bereits a priori festgelegt.

Wir finden hier ein Resultat wieder, das Einstein* auf anderem Wege schon früher aufgefunden hat und so ausdrückte, daß das Bewegungs-

* A. Einstein und J. Grommer, Allgemeine Relativitätstheorie und Bewegungsgesetz, Berl. Ber. 1927, S. 2—13 und 235—245.

gesetz der Singularitäten eine Folge der Feldgleichungen ist. Einstein untersucht das Feld in der Umgebung der Singularität unmittelbar durch Reihenentwicklung, während hier ein anderes Verfahren eingeschlagen wurde, nämlich das Umgehen der Singularität durch Einführung der inhomogenen Gleichung. Die Dynamik erscheint bei uns als Folge der integralen Erhaltungssätze, die sich aus der Divergenzfreiheit des Materietensors, verbunden mit seiner Symmetrie, ableiten lassen*.

Das Prinzip der geodätischen Linie wird üblicherweise so begründet, daß man für den Materietensor einen bestimmten Ansatz macht, ihn nämlich in der Form $\mu \dot{x}_i \dot{x}_k$ einführt („kinetischer Impulsenergietensor", μ = Massendichte, $\dot{x}_i$ = Vierergeschwindigkeit). Die Divergenzfreiheit dieses Ansatzes drückt dann das Trägheitsgesetz bzw. das Prinzip der geodätischen Linie aus. Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß dieses Gesetz einen allgemeineren Hintergrund hat und nicht an einen bestimmten Ansatz gebunden, vielmehr als Folge der allgemeinen Erhaltungssätze aufzufassen ist.

Es ist jedoch bei der Übertragung der Erhaltungssätze auf die allgemeine Relativitätstheorie ein eigentümlicher Umstand zu vermerken. Die Randwertzusammenhänge, die infolge der Divergenzgleichung bestehen, sind an die Existenz eines Vektors gebunden, welcher der kovarianten Bedingung (35) zu unterwerfen ist. Betrachten wir zuerst die etwas mehr verlangende Bedingung (33), so sehen wir, daß diese stark überbestimmte Gleichung im allgemeinen keine von Null verschiedenen Lösungen besitzt. Es ist ja gerade nur das euklidische Grundfeld, das dadurch ausgezeichnet ist, daß in ihm ein „konstanter Vektor" existiert. Die Bedingung (33) verlangt aber gerade einen solchen konstanten Vektor. In jeder anderen Riemannschen Metrik existiert ein solcher Vektor nicht. Ebenso besitzt auch die etwas weniger verlangende Gleichung (35) außerhalb der euklidischen Metrik im allgemeinen keine von Null verschiedene Lösung. Wir kommen somit zum interessanten Resultat, daß in bezug auf Erhaltungssätze die euklidische Metrik eine charakteristische Sonderstellung einnimmt innerhalb der allgemeinen Riemannschen Räume. Aus der Divergenzfreiheit eines Tensors zweiter Ordnung kann man in

* In einer früheren Untersuchung: Zur Dynamik der allgemeinen Relativitätstheorie, ZS. f. Phys. **44**, 773—792, 1927, und Phys. ZS. **28**, 723—726, 1927, versuchte Verfasser das dynamische Problem von einer anderen Seite her zu behandeln, indem er es als ein Randwertproblem auffaßte, das beim Einschalten eines schwachen äußeren Feldes durch eine Transformation auf beschleunigte Koordinaten gelöst wird.

der euklidischen Geometrie Erhaltungssätze ableiten, d. h. notwendige Beziehungen zwischen den Randwerten. In einer Riemannschen Mannigfaltigkeit hingegen bestehen solche Beziehungen nicht.

Man könnte somit den Eindruck gewinnen, als wenn die Übertragung der Erhaltungssätze, also auch des dynamischen Prinzips (43), von der speziellen in die allgemeine Relativitätstheorie gar nicht durchführbar wäre. Hier ist jedoch zu bedenken, daß wir die Sache nicht so auffassen dürfen, als wenn eine fertige Metrik vorliegen würde, und nun in diese Metrik ein Tensor hereinkommt mit verschwindender Divergenz. Tatsächlich ist es vielmehr so, daß durch den Materietensor auch die Metrik bestimmt wird, daß zwischen den beiden eine Kopplung besteht, was zur Folge hat, daß eine Änderung des Materietensors gleichzeitig eine Änderung der Metrik bedingt.

Diese Kopplung auf Grund der Feldgleichungen hat allerdings einen nicht-linearen Charakter, und dadurch wird unsere Methode, die lineare Beziehungen voraussetzt, von Haus aus hinfällig. Durch eine entsprechende Modifikation der Betrachtung gelingt es aber dennoch, die in der speziellen Relativitätstheorie gefundenen Beziehungen in naturgemäßer Weise zu übertragen. Bedenken wir nämlich, daß bei dem dynamischen Problem praktisch immer der Fall vorliegt, daß ein äußeres Feld da ist, welches gegenüber dem Innenfeld als sehr schwach zu betrachten ist. Wir können also von einem gegebenen System ausgehen und uns ein Außenfeld „adiabatisch" eingeschaltet denken, also mit einem kleinen veränderlichen Parameter ε versehen, dessen Quadrat wir vernachlässigen wollen. Dann haben wir es offenbar mit einem Störungsproblem zu tun, und ein solches Problem hat immer einen linearen Charakter. Dieses Vorgehen entspricht den wirklichen Verhältnissen und auch der Natur der Sache.

Würden Metrik und Materietensor voneinander unabhängig sein, so würde für die unendlich schwache Änderung des Materietensors wieder die Divergenzgleichung gelten. Infolge gleichzeitiger Beeinflussung der Metrik bekommen wir jedoch eine modifizierte Beziehung, die folgendermaßen lautet:

$$\frac{\partial \tau_i^a}{\partial x_a} = P_i^{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} \tag{47}$$

mit

$$\tau_{ik} = \varrho_{ik} - \tfrac{1}{2} \varrho g_{ik}. \tag{48}$$

Dabei bedeutet γ_{ik} die unendlich schwache Änderung δg_{ik} des metrischen Fundamentaltensors g_{ik}, und ϱ_{ik} die unendlich schwache Änderung δR_{ik}

des verjüngten Riemannschen Krümmungstensors R_{ik}. Der Tensor dritter Ordnung $P_i^{\alpha\beta}$ hat folgende Bedeutung:

$$P_{i,\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial R_{i\alpha}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial R_{i\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial R_{\alpha\beta}}{\partial x_i}\right). \tag{49}$$

Die Beziehung (47) ist in einer früheren Untersuchung des Verfassers abgeleitet worden * [siehe dort Gleichung (25)].

Die Gleichung (47) drückt nun wirklich eine lineare Beziehung für die τ_{ik} aus, wenn wir bedenken, daß man die γ_{ik} — also die durch τ_{ik} hervorgerufene Änderung der Metrik — durch Integration aus den τ_{ik} linear aufbauen kann. Es handelt sich allerdings nun nicht mehr um eine einfache Differentialgleichung, sondern um eine „Integro-Differentialgleichung", da die γ_{ik} in integraler Weise von den τ_{ik} abhängen. Wie in der angeführten Arbeit ausführlicher dargestellt wurde, kann man die γ_{ik} infolge der Feldgleichungen, die zwischen ihnen und den ϱ_{ik} bestehen, mit Hilfe eines „Greenschen Tensors" folgendermaßen darstellen:

$$\gamma_{ik}(s) = \int K_{ik}(s,\sigma)_{\alpha\beta}\,\varrho^{\alpha\beta}(\sigma)\,d\sigma. \tag{50}$$

Für die allgemeine Methode, Randwertzusammenhänge aufzufinden, ist nun die Tatsache belanglos, daß die Unbekannten nicht nur in Differentiation, sondern auch unter dem Integralzeichen auftreten. Denn ebenso wie wir die Differentialquotienten durch Differenzenquotienten ersetzten beim Auflösen des Kontinuums in ein Punktgitter, können wir die Integrale durch Summen ersetzen, und dann wird unsere Integro-Differentialgleichung doch wieder in ein System gewöhnlicher linearer Gleichungen aufgelöst. Es kann darum die allgemeine Methode auch für diesen Fall unverändert in Anwendung gebracht werden.

Auf der linken Seite nehmen wir nach Multiplikation mit dem unbestimmten vektoriellen Faktor V_i wieder eine partielle Integration vor:

$$\int V_\alpha\left(\frac{\partial \varrho^{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} - \frac{1}{2}\frac{\partial \varrho\, g^{\alpha\beta}}{\partial x_\beta}\right)ds = \int V_\alpha\left(\varrho^{\alpha\beta} - \frac{1}{2}\varrho\, g^{\alpha\beta}\right)\nu_\beta\, df$$
$$- \int \frac{1}{2}\varrho^{\alpha\beta}\left[\left(\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial V_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial V^\sigma}{\partial x_\sigma} g_{\alpha\beta}\right)\right]ds. \tag{51}$$

Auf der rechten Seite entsteht

$$\int\int V_\tau(s)\, P^{\tau,\mu\nu}(s)\, K_{\mu\nu}(s,\sigma)_{\alpha\beta}\,\varrho^{\alpha\beta}(\sigma)\,d\sigma\,ds. \tag{52}$$

In diesem Doppelintegral dürfen wir nun wegen der zweifachen Integration über das Gebiet festen Punkt und variablen Punkt vertauschen,

* „Zum Problem der unendlich schwachen Felder in der Einsteinschen Gravitationstheorie." ZS. f. Phys. **31**, 112—132, 1925.

also im Integranden s und σ versetzen. Nach dem Prinzip des identischen Verschwindens für beliebige Werte der Unbekannten — also in unserem Falle für beliebige Werte von $\varrho^{\alpha\beta}(s)$ — erhalten wir auf diese Weise folgende Bestimmungsgleichung für den unbestimmten Faktor V_i:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_i}{\partial x_k}+\frac{\partial V_k}{\partial x_i}-\frac{\partial V^a}{\partial x_a}g_{ik}\right)(s)=\int V_\tau(\sigma)\,P^{\tau,\mu\nu}(\sigma)\,K_{\mu\nu}(\sigma,s)_{ik}\,d\sigma. \quad (53)$$

Diese Gleichung bedeutet für V_i wieder keine einfache Differentialgleichung, sondern eine Integro-Differentialgleichung. Wir können sie aber leicht in eine gewöhnliche Differentialgleichung überführen. In der Gleichung (53) tritt nämlich derselbe Kern $K_{ik}(s,\sigma)_{\alpha\beta}$ auf, wie in der Gleichung (50), nur mit dem einen Unterschied, daß fester Punkt und variabler Punkt vertauscht sind. Nun ist aber die Gleichung (50) nichts anderes wie die Lösung einer Differentialgleichung, nämlich jener Feldgleichung, die zwischen ϱ_{ik} und γ_{ik} besteht:

$$2\,\varrho_{ik}=\Delta\gamma_{ik}+K_i^a\gamma_{ka}+K_k^a\gamma_{ia}-R_{i\alpha k\beta}\gamma^{\alpha\beta} \quad (54)$$

[Gleichung (16) der zitierten Arbeit]. Sie ist also dieser Differentialgleichung äquivalent und kann durch sie ersetzt werden. Ähnlich muß dies auch mit der Gleichung (53) möglich sein, nur ist hier infolge des transponierten Kernes die adjungierte Differentialgleichung zu nehmen. Diese ist aber mit der ursprünglichen identisch, da es sich um eine selbstadjungierte Differentialgleichung handelt. Auf diese Weise können wir also dieselbe Feldgleichung, die zwischen γ_{ik} und ϱ_{ik} besteht, auch für unser Problem in Anwendung bringen, wir brauchen nur γ_{ik} durch die linke Seite der Gleichung (53) zu ersetzen, während an Stelle von ϱ_{ik} der Ausdruck $V_a P^a_{ik}$ zu setzen ist. Das ergibt für V_i eine Differentialgleichung dritter Ordnung, und zwar wieder eine stark überbestimmte Differentialgleichung, ganz entsprechend, wie wir es für die spezielle Relativitätstheorie gesehen haben.

Diese Gleichung läßt sich nun unter Vertauschung der Reihenfolge der Differentiationen mit Berücksichtigung der hierfür geltenden Regeln in eine bemerkenswert einfache Form bringen. Sie lautet nämlich folgendermaßen:

$$\frac{\partial\psi_i}{\partial x_k}+\frac{\partial\psi_k}{\partial x_i}=0, \quad (55)$$

wobei mit ψ_i folgender Vektor bezeichnet ist:

$$\psi_i=\Delta V_i+K_i^a V_a \quad (56)$$

(Δ bedeutet die invariante Operation $g^{\alpha\beta}\frac{\partial^2}{\partial x_a\partial x_\beta}$).

Wir erwähnten, daß in einem Riemannschen Raume die Gleichung (55) keine von Null verschiedene Lösung hat. Dieses bedeutet aber jetzt keine Trivialität, sondern gibt uns für V_i eine vektorielle Differentialgleichung, die also nicht mehr überbestimmt ist:

$$\Delta V_i + R_i^a V_a = 0. \tag{57}$$

Zu dieser Gleichung gesellt sich noch die Bedingung, daß im unendlich Fernen folgende Randbedingung erfüllt sein soll:

$$\frac{\partial V_i}{\partial x_k} + \frac{\partial V_k}{\partial x_i} = 0. \tag{58}$$

Diese Beziehung, die ursprünglich überall gefordert wurde, tritt also jetzt nur als Randbedingung auf. Im Innern des Gebietes hingegen hat die Differentialgleichung (57) zu gelten. So erhalten wir auf Grund dieser Bedingungen einen Vektor, der für Riemannsche Mannigfaltigkeiten die Rolle des konstanten Vektors des euklidischen Grundfeldes übernimmt und nun auch wieder die Erhaltungssätze in der invarianten Form

$$\int T_{\alpha\beta} V^\alpha v^\beta \, df = 0 \tag{59}$$

garantiert. Auch die Momentensätze werden durch die entsprechende Wahl von V_i wieder auftreten und so die Erhaltungssätze auch jetzt wieder dynamisch ausnutzbar sein, unter Aufstellung eines Bewegungsgesetzes für den Schwerpunkt.

Wir wollen jedoch diesen Weg nicht weiter verfolgen, sondern ein anderes Verfahren in Anwendung bringen, das in etwas veränderter Form übersichtlicher zum Ziele führt. Wir wollen die Einsteinschen Gravitationsgleichungen durch sukzessive Approximation lösen, indem wir die Abweichung vom euklidischen Grundfeld als schwach voraussetzen. Dieses dürfen wir tatsächlich tun, da wir durch die Methode der Abrundung die starken Felder, die in der Nähe der Singularität auftreten, immer vermeiden können. Indem wir die Abweichung von der Euklidizität mit einem Parameter $\varkappa$ charakterisieren, können wir die g_{ik} nach Potenzen von $\varkappa$ entwickeln und die Feldgleichungen durch sukzessive Integrationen lösen.

In erster Näherung gilt dann für den Materietensor die gewöhnliche Divergenzgleichung der Minkowski-Welt:

$$\frac{\partial T^{iv}}{\partial x_v} = 0. \tag{60}$$

Wir leiten daraus auf Grund der Erhaltungssätze, wie bereits bekannt, den Schwerpunktsatz ab und finden so das Galileische Trägheitsgesetz.

Dieses erscheint also als Bewegungsgesetz des Schwerefeldes in erster Approximation. Obwohl eine Abweichung von der Euklidizität bereits in erster Näherung vorliegt, äußert sich das im Bewegungsgesetz noch nicht, erst die zweite Näherung kann uns einen Einfluß des Gravitationsfeldes erster Ordnung zeigen. Dieser eigentümliche Umstand findet seine Erklärung darin, daß das Gesetz der geodätischen Linie für den Schwerpunkt als Folge der Erhaltungssätze nicht unmittelbar, sondern mit der Masse multipliziert herauskommt, diese Masse selbst aber bereits eine Größe erster Ordnung ist. In dem Gesetz „Masse mal Beschleunigung gleich Scheinkraft des Gravitationsfeldes" ist diese Scheinkraft bereits eine Größe zweiter Ordnung, weil sowohl die äußere Feldstärke wie auch die Masse von erster Ordnung sind. Darum bekommen wir in erster Näherung das Bewegungsgesetz „Beschleunigung gleich Null", während nach dem Prinzip der geodätischen Linie bereits in erster Näherung eine Beschleunigung da sein müßte.

Gehen wir nun zur zweiten Approximation über. Hier müssen wir bereits die Divergenzgleichung in exakter Formulierung in Anwendung bringen:

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial \sqrt{g}\, T^{i\nu}}{\partial x_\nu} + \Gamma^i_{\mu\nu} T^{\mu\nu} = 0, \tag{61}$$

oder, indem wir die nicht differenzierten Glieder auf die rechte Seite bringen:

$$\frac{\partial (\sqrt{g}\, T^{i\nu})}{\partial x_\nu} = -\Gamma^i_{\mu\nu} (\sqrt{g}\, T^{\mu\nu}). \tag{61a}$$

Dabei brauchen wir auf der rechten Seite die Größen $\Gamma^i_{\mu\nu}$ und $\sqrt{g}\, T^{\mu\nu}$ nur in erster Näherung in Betracht zu ziehen, da ihr Produkt bereits eine Größe zweiter Ordnung liefert. Deshalb können wir hier auch $\sqrt{g} = 1$ setzen*.

Es sei uns irgendein statisches Feld einer ruhenden Masse gegeben, das wir durch keine näheren Bedingungen (wie etwa Kugelsymmetrie) einschränken wollen. Wird ein äußeres Feld eingeschaltet, so könnte man meinen, daß es immer möglich sei, die weitgehende Freiheit, mit der wir im Innenraum den Materietensor vorschreiben dürfen, dazu zu benutzen, daß die Ruhe auch weiterhin erhalten bleibt. Dieses ist tatsächlich nicht der Fall.

---

* Auch die Stellung der Indizes (kovariant — kontravariant) wird hier belanglos.

Die Anwendung des Gaußschen Satzes auf die linke Seite gibt uns folgende Bedingung für die rechte Seite:

$$\int \Gamma^{\alpha}_{\mu\nu} T^{\mu\nu} dw = 0. \tag{62}$$

Die Integration ist dabei über das ganze mit Materie erfüllte Gebiet auszubreiten. Wir wollen erst den vom Eigenfeld beigesteuerten Beitrag dieses Integrals berechnen und nachweisen, daß er verschwindet. Einen Teil der Glieder können wir durch partielle Integration auswerten:

$$\int \frac{\partial \gamma_{\mu i}}{\partial x_\nu} T^{\mu\nu} dw = \int \frac{\partial}{\partial x_\nu} (\gamma_{\mu i} T^{\mu\nu}) dw - \int \gamma_{\mu i} \frac{\partial T^{\mu\nu}}{\partial x_\nu} dw = 0. \tag{63}$$

Das Oberflächenintegral, in das das erste Glied der rechten Seite umzuformen ist, verschwindet, da T_{ik} an der Grenze verschwindet. Das zweite Integral verschwindet wegen der Divergenzbedingung. Die linke Seite von (62) reduziert sich darum auf den einen Ausdruck:

$$-\frac{1}{2} \int \frac{\partial \gamma_{\mu\nu}}{\partial x_i} T^{\mu\nu} dw. \tag{64}$$

Nun wissen wir aus der Theorie des Newtonschen Potentials, daß immer

$$\int \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \Delta \varphi \, dw = 0 \tag{65}$$

ist. Dieses Gesetz hat dort die Bedeutung, daß infolge des Prinzips von Aktio und Reaktio die Resultierende der inneren Gravitationskräfte stets Null ergibt. Dasselbe können wir aber von unserer Summe (64) aussagen, die jetzt gewissermaßen die Rolle der inneren Gesamtkraft übernimmt. Es besteht nämlich infolge der Feldgleichungen in erster Näherung die Beziehung

$$\tfrac{1}{2} \Delta \gamma_{ik} = R_{ik}, \tag{66}$$

wenn wir die natürliche Koordinatennormierung

$$\frac{\partial \gamma_{i\alpha}}{\partial x_\alpha} - \frac{1}{2} \frac{\partial \gamma_{\alpha\alpha}}{\partial x_i} = 0 \tag{67}$$

vornehmen. Und darum ist der Integrand von (64) auch so zu schreiben:

$$\frac{\partial \gamma_{\mu\nu}}{\partial x_i} \Delta \gamma_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \frac{\partial \gamma_{\alpha\alpha}}{\partial x_i} \Delta \gamma_{\alpha\alpha}. \tag{68}$$

Die Anwendung der Beziehung (65) gibt also ganz allgemein das Verschwinden des Integrals (64), sofern das Innenfeld allein berücksichtigt wird. Nach Gleichung (62) muß somit der vom Außenfeld herrührende Teil schon für sich verschwinden. Bei diesem Teil des Integrals dürfen wir aber $\gamma^{(a)}_{ik}$ (d. h. den vom Außenfeld herrührenden Teil der γ_{ik}) vor das

Integral ziehen, da wir das Außenfeld in dem kleinen von Masse belegten Gebiet als homogen ansehen dürfen. Dann haben wir also

$$\overset{(a)}{\Gamma}{}^{i}_{\mu\nu} \int T^{\mu\nu} d w. \tag{69}$$

Von dieser Summe bleibt nur ein einziges Glied übrig. Schreiben wir nämlich die Divergenzgleichung der ersten Näherung folgendermaßen:

$$\frac{\partial (x_k T^{i\nu})}{\partial x_\nu} - T^{ik} = 0, \tag{70}$$

so zeigt uns die Anwendung des Gaußschen Satzes (wegen Verschwindens der T_{ik} am Rande), daß

$$\int T^{ik} d w = 0, \quad (k \neq 4) \tag{71}$$

ist. Es bleibt also in (69) nur ein einziges Glied übrig:

$$M \overset{(a)}{\Gamma}{}^{i}_{44}, \tag{72}$$

wo wir wieder die Gesamtmasse M nach (40) eingeführt haben.

Aus der Divergenzgleichung des Materietensors können wir somit folgern, daß im Falle eines stationären Feldes mit Notwendigkeit

$$\overset{(a)}{\Gamma}{}^{i}_{44} = 0 \tag{73}$$

sein muß. Das ist aber gerade die Bedingung, die auch aus dem Prinzip der geodätischen Linie folgt, damit die Weltlinie des ruhenden Massenteilchens eine geodätische Linie des Außenfeldes wird. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, eine äußere Feldstärke also vorhanden, so ist die Stationarität nicht aufrechtzuerhalten, es muß eine Bewegung auftreten. Indem wir auf beschleunigte Koordinaten transformieren, um die Stationarität in diesem Koordinatensystem wieder herzustellen, und nun die Bedingung (73) in Anwendung bringen, sehen wir, daß die Beschleunigung gerade so groß werden muß, wie es dem geodätischen Prinzip entspricht.

Für den stationären Fall ist damit bewiesen, daß die Weltlinie des Massenpunktes eine geodätische Linie des Außenfeldes beschreibt. Dabei ist nichts anderes ausgenutzt worden, als die Stationarität des Feldes, und das Bewegungsgesetz erscheint als Folge der Feldgleichungen, insbesondere als Folge der Divergenzfreiheit des Materietensors. Im nicht-stationären Falle dürfte eine ähnlich allgemeine Aussage kaum möglich sein. Wohl können wir auch hier auf der linken Seite der Gleichung (61a) dieselben Integrale bilden, die uns bei verschwindender rechter Seite zum Trägheitsgesetz führten. Wir erhalten dann wieder ein Bewegungsgesetz von der Form „Masse mal Beschleunigung des Schwerpunktes gleich treibende

Kraft", wobei wir die von der rechten Seite herrührenden Glieder als treibende Kraft des Gravitationsfeldes interpretieren. Jetzt können wir aber nicht mehr schließen, daß das Eigenfeld zur bewegenden Kraft keinen Beitrag liefert, daß die Reaktion des Feldes auf sich selbst verschwindet. Es ist also hier nicht mehr so, daß die Bewegung des Massenpunktes durch das Außenfeld allein bestimmt wird, das Bewegungsgesetz kann nicht mehr a priori vorausgesagt werden, wie wir das im stationären Falle gesehen haben.

Die vorliegende Arbeit geht in ihren Resultaten nicht über das hinaus, was bereits Einstein in seinen einschlägigen Untersuchungen gefunden hat. Neu ist nur die angewandte Methodik, die Erhaltungssätze auf systematischem und kovariantem Wege abzuleiten, und darauf fußend die Unabhängigkeit des Bewegungsgesetzes von dem für den Materietensor gemachten Ansatz im Fall der speziellen Relativitätstheorie, unter Voraussetzung stationärer Felder auch für den Fall der allgemeinen Relativitätstheorie aufzuzeigen.

Einer Einladung Prof. Einsteins Folge leistend ist mir das seltene Geschick zuteil geworden, ein ganzes Jahr in ständigem geistigen Kontakt und persönlicher Berührung mit ihm zu verbringen. Der bloßen Konstatierung dieser Tatsache gegenüber dürfte jeder Dank als Banalität wirken. Es sei jedoch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft herzlicher Dank gesagt für ihr Entgegenkommen, den äußeren Rahmen für dieses nunmehr abgelaufene Berliner Jahr zu ermöglichen.

Berlin, Oktober 1929.

Die Bandenspektra von Aluminiumhydrid.

Von **Ernst Bengtsson** und **Ragnar Rydberg** in Stockholm.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 10. November 1929.)

Eine neue Bande λ 2033 wurde gefunden und einem Elektronensprung $^1\Sigma'' \rightarrow {}^1\Sigma$ zugeschrieben. Die Kenntnis der schon vorher bekannten Bandensysteme ist erweitert. Der Intensitätseffekt der Banden bei verschiedenen Drucken wurde eingehend studiert. Aus dem Zusammenhang zwischen den Termen von AlH einerseits und den Termen von Al-Atomen andererseits wird versucht, einige Schlüsse auf die Dissoziationswerte zu ziehen. Gewisse Folgerungen über den Zerfall des Moleküls sind aus den Rotationstermen abgeleitet, wobei auch die Störungen eingehend behandelt werden. Von der Relation $I = i \cdot e^{E_0/RT}$ ausgehend, wurde die Intensitätsverteilung innerhalb einer Bande diskutiert. Schließlich machen wir es wahrscheinlich, daß dem Intensitätseffekt ein Labilwerden des Moleküls im Zustand $^1\Pi$ zugeschrieben werden muß.

§ 1. Während der letzten Jahre sind die Bandenspektra von Aluminiumhydrid mehrmals untersucht worden. So teilt W. Mörikofer in seiner Dissertation* Messungen der Banden im sichtbaren Gebiet mit. Es war ihm aber nicht möglich, die Gesetzmäßigkeiten innerhalb des Systems festzustellen. Die Untersuchung von Eriksson und Hulthén** über dasselbe System stellt die Struktur der Banden fest. Nach der neuen Systematik von Hund und Mulliken kann man diesen Banden einen Elektronensprung von $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ zuschreiben. Weiter sind einige Banden bei λ 2200 Å gefunden*** und einem Elektronensprung $^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Sigma$ zugeordnet worden, wo der $^1\Sigma$-Zustand das gemeinsame Grundniveau beider Systeme ist. Auch das Kombinationssystem $^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Pi$ ist gefunden**** und die Q-Zweige einer Bande bei großer Dispersion gemessen. Hierdurch lassen sich die von Kronig aufgestellten Kombinationsregeln† zwischen drei Elektronenniveaus zum ersten Male experimentell prüfen.

Die Untersuchungen von AlH sind hier von mehreren Gesichtspunkten aus verfolgt. Im ferneren Ultraviolett wurde bei λ 2033 ein neues Bandensystem gefunden, das sich sehr gut in das Schema der

* W. Mörikofer, Diss. Basel, 1924.
** G. Eriksson und E. Hulthén, ZS. f. Phys. **34**, 775, 1925.
*** E. Bengtsson, ebenda **51**, 889, 1928.
**** E. Bengtsson und E. Hulthén, ebenda **52**, 275, 1928.
† R. de L. Kronig, ebenda **46**, 814, 1928; **50**, 347, 1928.

Elektronenniveaus des Moleküls einordnen läßt. Ferner ist die Kenntnis der obenerwähnten Bandensysteme erweitert worden. Unter anderem wurde der merkliche Intensitätseffekt der Banden bei verschiedenen Drucken eingehend studiert. Die neue Quantenmechanik ermöglicht es, den Zusammenhang zwischen AlH einerseits und den Atomen von Al und Si andererseits näher zu diskutieren* und auch einige Schlüsse auf die erwarteten Dissoziationswerte der Zustände zu ziehen.

§ 2. Die neue Bande λ 2033 bekamen wir bei Daueraufnahmen mit dem Hilger-C-Quarzspektrographen. Fig. 1 zeigt ein Photogramm dieser

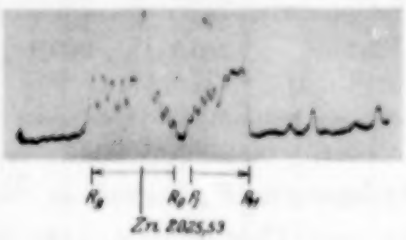


Fig. 1. AlH λ 2033.

Bande, aufgenommen mit dem Siegbahnphotometer**. Wie aus dieser Figur hervorgeht, gibt die Bande nur einfache P- und R-Zweige, und die Serien enden schroff mit den Linien $R\,(9)$ und $P\,(11)$. Bei der Ausmessung der Platten haben wir außer der Al-Linie λ 1989,85 nur die beiden Zn-Linien λ 2061,91 und λ 2025,53 als Normale benutzt. Die Wellenlängen der beiden Zn-Linien sind nach der Angabe F. A. Saunders mitgeteilt***. Tabelle 1 zeigt die Messungsergebnisse sowie einige Kombinationsbeziehungen. Innerhalb der Messungsgenauigkeit ($\pm$0,5 Frequenzeinheiten) zeigen die Beziehungen $R\,(J-1) - P\,(J+1)$ für λ 2033 und λ 4241 Übereinstimmung, woraus sich ergibt, daß die neue Bande aus einer Kombination zwischen einem stark erregten Elektronenterm $^1\Sigma''$ und dem Grundterm $^1\Sigma$ im Molekül entsteht.

Von großem Interesse sind auch die beobachteten Störungen innerhalb dieser Bande. Aus den Messungen geht hervor, daß die Linie $P\,(6)$ beträchtlich verschoben ist (etwa um $-1\ \mathrm{cm}^{-1}$), weiter, daß die letzten P-Linien eigentümlicherweise gepaart sind. Im R-Zweige können wir wegen Überlagerungen der Zn-Linie λ 2025 die Störung nicht beobachten. Da Störungen im Endzustand nicht beobachtet sind, verlegen wir diese

* E. Bengtsson und E. Hulthén, Trans. Faraday Soc. 1929.
** M. Siegbahn, Phil. Mag. **48**, 217, 1924.
*** F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **43**, 239, 1917.

Tabelle 1. AlH λ 2033 ($^1\Sigma'' \rightarrow {}^1\Sigma$).

J	I	R	I	P	$R(J-1)-P(J+1)$		$R(J)-P(J)$
					λ 2033	λ 4241	λ 2033
0	3	49 302,3	—	—	—	—	—
1	5	315,0	3	49 275,1	37,6	37,9	39,9
2	7	329,5	5	264,7	62,9	63,0	64,8
3	ü	342,6	6	252,1	88,7	88,1	90,5
4	ü	357,3	7	240,8	112,1	112,9	116,5
5	9	373,8	$7^1/_2$	230,5	138,3	138,1	143,3
6	9	389,3	0	219,0	162,8	163,2	170,3
7	9	406,0	9	211,0	187,2	188,0	195,0
8	10	421,8	10	202,1	211,8	212,5	219,7
9	$9^1/_2$	438,7	10	194,2	236,1	237,0	244,5
10	—	—	10	185,7	260,9	261,3	—
11	—	—	9	177,8	—	—	—

I = Intensität nach dem Photogramm beurteilt, ü = überlagerte Linien, u = unscharfe Linien.

Störungen in den Rotationsterm $F(5)$ und in die letzten F-Terme des Anfangszustandes. Aus dem Photogramm geht weiter hervor, daß die Linie $P(6)$ eine solche Schwächung der Intensität zeigt, daß das Photometer die Linie nicht registriert.

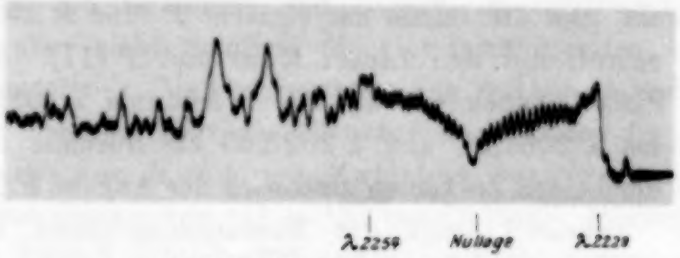


Fig. 2. AlH λ 2229 und λ 2254.

Die Banden λ 2229 und λ 2254 sind mit dem obenerwähnten Spektrographen neu aufgenommen und photometriert worden. Aus dem Photogramm (Fig. 2) ersieht man, daß die beiden Zweige der Bande λ 2229 von der leicht erkennbaren Nullage ausgehen, und daß der R-Zweig eine Kante bildet, die wir, da der Kernabstand des Anfangszustandes kleiner ist als der des Endzustandes, als eine anomale Rotverschiebung der höheren Rotationsterme des Anfangszustandes deuten. Wir können die beiden Zweige bis zu $P(29)$ und $R(27)$ verfolgen. Es scheint also, als ob $F(28)$ der letzte Rotationsterm des Anfangszustandes sei. Etwaige höhere Rotationsterme sind jedenfalls hinsichtlich Lage und Intensität beträchtlich gestört. Weiter ist zu bemerken, daß die Linie $P(24)$ sowohl eine Verschiebung um etwa $-2{,}4\ \mathrm{cm}^{-1}$ als auch eine Abschwächung

der Intensität zeigt. Die entsprechende Linie $R(22)$ liegt in der Kante der Bande, aber da es im Endzustand bis zum beobachteten $J = 25$ keine Störungen gibt, verlegen wir diese Störung auf $F(23)$ im Anfangszustand.

In der Bande λ 2254 sind bis jetzt die Serien nur bis $R(4)$ und $P(6)$ fortgeführt. Die mit dem Quarzspektrographen aufgenommenen Platten machen es möglich, die Serien weiter als früher zu verfolgen. In Tabelle 2 ist die Seriendarstellung dieser Banden gegeben. Bemerkens-

Tabelle 2. AlH λ 2254 ($^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Sigma$).

J	I	R	I	P
0	0	44 309,4	—	—
1	ü	320,0	0	44 285,0
2	1	330,9	1	271,9
3	1	339,6	1½	258,5
4	1½	348,3	2	244,4
5	1	362,4	2	229,7
6	1½	366,7	ü	214,5
7	1½	372,5	1	204,3
8	ü	377,0	2	184,4
9	1	382,5	ü	166,6
10	—	—	u	147,4

I ist in Tabelle 2 bis 5 die Intensität nach Augenmaß beurteilt.

wert ist die beträchtliche Störung um $+ 4{,}0\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei den Linien $P(7)$ und $R(5)$. Hieraus können wir schließen, daß der Rotationsterm $F(6)$ des Anfangszustandes um diesen Betrag gestört ist. Der Verlauf der hier gegebenen Serien ist nicht vollständig, da wir die R-Serie nicht bis zur Kante verfolgen können, obgleich diese auf Platten und Photogramm ganz deutlich zu sehen ist. Die Ursache liegt darin, daß die Linien oberhalb $P(10)$ und $R(8)$ sich wegen Störungen nicht zwangläufig in Serien einordnen lassen.

Mit dem sehr lichtstarken Quarzspektrographen — Hilger E 37 — wurden Versuche unternommen, auch neue Banden dieses Systems zu bekommen. Die Platten zeigen deutlich eine Bande, die wir den Kernschwingungszuständen $^1/_2 \rightarrow {}^3/_2$ zuschreiben. Da unsere Kenntnis über das System durch diese Bande nicht erweitert wird, verzichten wir darauf, hier Messungen mitzuteilen.

Als eine Zusammenfassung dieser Systeme können wir erwähnen, daß in $n = {}^1/_2$ $F(23)$ und in $n = {}^3/_2$ $F(6)$ um $-2{,}4$ bzw. $+ 4{,}0\,\mathrm{cm}^{-1}$ gestört sind, und daß auch in $n = {}^3/_2$ die Terme oberhalb $F(9)$ große Störungen zeigen.

Die Untersuchungen im sichtbaren Gebiet sind mit einem Plangitter ausgeführt. Die Anordnung des Spektrographen war eine von Hulthén modifizierte Littrowsche Aufstellung, die in zweiter Ordnung eine Dispersion von 5 Å/mm liefert und besonders lichtstark ist. Im System $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ sind zwei neue Banden beobachtet, und in Tabelle 3 und 4

Tabelle 3. AlH λ 4546 ($^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$).

J	I	P	I	Q	I	R
0	—	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	½ u	21 868,5
2	—	—	½ u	21 845,0	½ u	881,6
3	0 u	21 808,1	½ u	845,0	1	892,7
4	3 ü	795,9	½ u	843,7	1	903,7
5	1	783,5	1 u	842,3	1	914,2
6	½ u	769,6	1 u	840,9	1 u	924,8
7	1	756,0	1 u	839,2	1	935,0
8	1	742,4	2	837,0	2	944,2
9	1	728,5	2 u	834,2	2	953,4
10	1½	714,1	2 u	831,2	2	961,1
11	2	699,8	2	827,4	2 u	969,0
12	3 u	684,5	2½	822,8	2	973,9
13	3	668,4	2½	817,7	2	980,7
14	2½	651,8	3	811,5	2 u	984,8
15	2	634,5	3	804,2	2	987,4
16	2	616,1	3	795,9	2½ u	988,9
17	1½	596,7	3	785,8	2½ u	988,9
18	2	575,9	3	773,9	—	—
19	1½	553,8	—	—	—	—

Tabelle 4. AlH λ 4671 ($^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$).

J	I	P	I	Q	I	R
0	—	—	—	—	—	—
1	2 ü	21 347,9	0	21 358,2	—	—
2	0	335,0	1 u	355,6	1	21 387,3
3	4 ü	320,1	2	351,5	2 u	393,2
4	1	304,2	2	346,2	2	398,6
5	3 ü	287,6	3	339,1	2	402,3
6	3 ü	269,1	4 ü	330,7	1	403,0
7	2½ ü	248,4	4 ü	320,1	2	402,3
8	1 u	226,3	3 ü	307,8	2 u	398,6
9	—	—	1	294,9	—	—
10	—	—	2	277,5	—	—

geben wir die Serienanordnung wieder, wie sie aus den Kombinationsbeziehungen festgestellt worden ist. Auch die Kante des Q-Zweiges einer Bande $^1/_2 \rightarrow {}^5/_2$ ist beobachtet worden. Die Überlagerungen in diesem Gebiet erlauben uns nicht, die Serienanordnung dieser Bande festzustellen.

Wie schon bemerkt, ist auch ein Kombinationssystem $^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Pi$ bei λ 4752 gefunden und die Q-Zweige der Bande $^1/_2 \rightarrow {}^1/_2$ gemessen worden. Die obenerwähnte Gitteraufstellung erlaubt uns, eine vollständige Seriendarstellung dieser Bande in Tabelle 5 zu geben. Gehen wir von den

Tabelle 5. AlH λ 4752 ($^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Pi$).

J	I	P	I	Q	I	R
0	—	—	—	—	$^1/_2$	21 139,4
1	$^1/_2$	21 113,5	1 u	21 127,7	3 ü	154,3
2	$^1/_2$	103,7	2	129,2	$^1/_2$	167,3
3	$1^1/_2$	093,1	2	131,2	1 u	182,2
4	2	083,4	2	134,3	3 ü	198,3
5	2	074,2	3	138,2	1	214,1
6	2	066,0	3	142,7	$1^1/_2$	231,0
7	2	058,8	3	148,0	$2^1/_2$ ü	248,7
8	2	052,7	3	154,3	2	267,0
9	2 u	047,3	3	161,1	2	286,1
10	2	042,5	3	169,0	2	305,9
11	$2^1/_2$ ü	039,2	3	177,9	3 ü	326,5
12	3 ü	037,0	3 ü	187,7	2 ü	347,9
13	3 ü	035,8	3	198,3	4 u	370,0
14	3 ü	035,8	3	210,2	$2^1/_2$ ü	393,2
15	3 ü	037,0	3	223,0	2	417,1
16	$2^1/_2$ ü	039,2	3	237,1	3 ü	442,0
17	2	044,1	3	252,4	2	467,7
18	2	050,0	3	269,1	2	494,5
19	2	057,4	3	287,6	2	522,8
20	2	067,6	3	307,8	2	552,9
21	2 u	080,3	4 ü	330,5	1 u	584,2
22	0	095,9	$1^1/_2$ ü	355,6	—	—
23	1 u	114,1	—	—	—	—

theoretischen Überlegungen Kronigs aus*, so läßt sich hier der in Fig. 3 angegebene Kreisprozess prüfen. Es soll

$$R'(J) + P(J+1) - Q(J+1) - Q'(J+1) = 0$$

sein. Die Abweichungen (Δ) von dieser Relation sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6. Abweichungen von den Relationen:
$R'(J) + P(J+1) - Q(J+1) - Q'(J+1) = 0$.

J	Δ	J	Δ	J	Δ	J	Δ
1	+ 1,2	7	— 0,3	12	± 0,0	17	+ 0,1
2	+ 0,2	8	— 0,2	13	— 0,1	18	+ 0,2
3	+ 0,1	9	+ 0,2	14	+ 0,3	19	+ 0,1
4	+ 0,7	10	± 0,0	15	+ 0,1	20	+ 0,5
5	± 0,0	11	± 0,0	16	+ 0,6	21	+ 0,4
6	— 0,2						

* R. de L. Kronig, l. c.

Die Versuche, ein zweites Kombinationssystem $^1\Sigma'' \rightarrow {}^1\Pi$ zu finden, waren ohne Erfolg, trotzdem wir Expositionszeiten von mehreren Stunden verwandten. Die Überlagerungen von Cyanbanden in diesem Wellenlängengebiet λ 3850 bis 3880, welche Banden wir bei Daueraufnahmen nicht ganz ausschließen können, verhindert uns, mit Sicherheit darüber zu entscheiden.

Das erweiterte Niveauschema ist in Fig. 4 zu sehen, wo die Nullagen der Banden aus dem Serienverlauf und den Kombinationsbeziehungen berechnet sind.

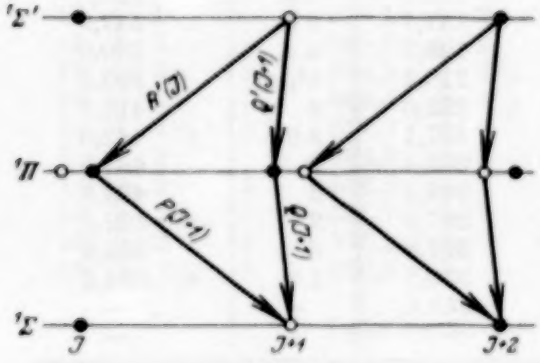


Fig. 3.

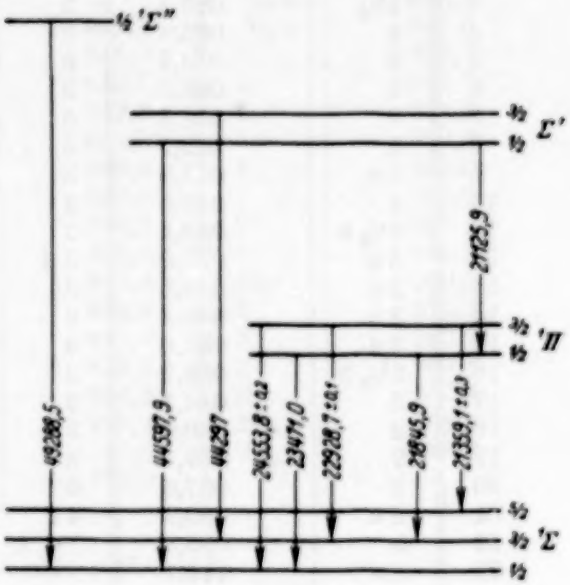


Fig. 4.

Aus den Rotations- und Kernschwingungstermen lassen sich auch einige Bandenkonstanten berechnen, die in Tabelle 7 zusammengestellt sind. Die Konstanten des $^1\Sigma''$-Zustandes sind nicht von derselben Genauigkeit wie die übrigen, da sowohl die Messungsgenauigkeit wie die Störungen in diesem Gebiet das Erreichen einer höheren Genauigkeit nicht zulassen.

Tabelle 7. Bandenkonstanten.

	ω_0	$\omega_0 \cdot x$	$B_{1/2}$	a	$J_{1/2}$	$r_{1/2}$
$^1\Sigma$ . . .	1680,6	27,75	6,33	0,21	$4{,}38 \cdot 10^{-40}$	$1{,}65 \cdot 10^{-8}$
$^1\Pi$ . . .	(1082,8)		6,08	0,62	$4{,}56 \cdot 10$	$1{,}69 \cdot 10$
$^1\Sigma'$ . . .	(1326)		6,40	0,56	$4{,}33 \cdot 10$	$1{,}65 \cdot 10$
$^1\Sigma''$ . .			6,54	—	$4{,}24 \cdot 10$	$1{,}63 \cdot 10$

§ 3. In einer früheren Arbeit wurde die Aufmerksamkeit auf einen merklichen Intensitätseffekt der Banden $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ gelenkt*. Wenn der Wasserstoffdruck variiert wurde, ergab nämlich ein Vergleich der Aufnahmen, daß die Serien nicht mit denselben Linien abschließen. Dies Ergebnis erscheint uns so interessant, daß eine eingehende Untersuchung hierüber berechtigt sein dürfte. In Fig. 5 geben wir ein Spektrogramm der Banden λ 4241 und 4354, in dem der Wasserstoffdruck von 8 mm bis auf 760 mm Hg gesteigert wird. Hier ist deutlich zu sehen, wie die Serien bei erhöhtem Drucke sich allmählich verlängern und wie die letzten Linien etwas verwischt werden. Die Photogramme derselben Banden

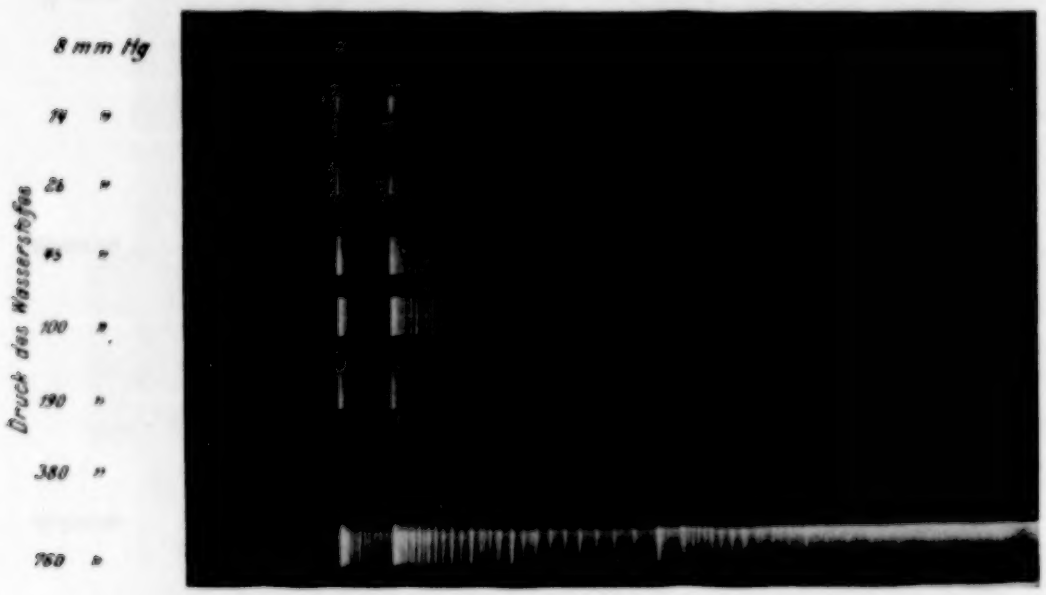


Fig. 5. Al H λ 4241 ($^1/_2 \rightarrow {}^1/_2$) und λ 4354 ($^3/_2 \rightarrow {}^3/_2$).

in Fig. 6 und 7 zeigen das schroffe Abnehmen der Intensität bei niedrigem Druck sehr gut und wie die letzten Linien bei 9 Atm. Wasserstoffdruck mehr und mehr diffus werden, um zuletzt in einer kontinuierlichen Schwärzung zu endigen. Wir bemerken aber, daß diese letzte Linie mit dem schroffen Abnehmen der Intensität bei beträchtlicher Erhöhung der Expositionszeit von einer schwachen, aber scharfen Linie begleitet ist, die wir als die nächste Linie bei erhöhtem Drucke identifizieren können. Aus den Photogrammen geht weiter hervor, daß die Serien der Ordnung $P(J+1)$, $Q(J)$ und $R(J-1)$ abgeschlossen werden. Diese drei Linien gehören zu gleichen $F'(J)$-Termen, aber ungleichen $F'''(J)$-Termen, weshalb wir

* E. Bengtsson, ZS. f. Phys. **51**, 889, 1928.

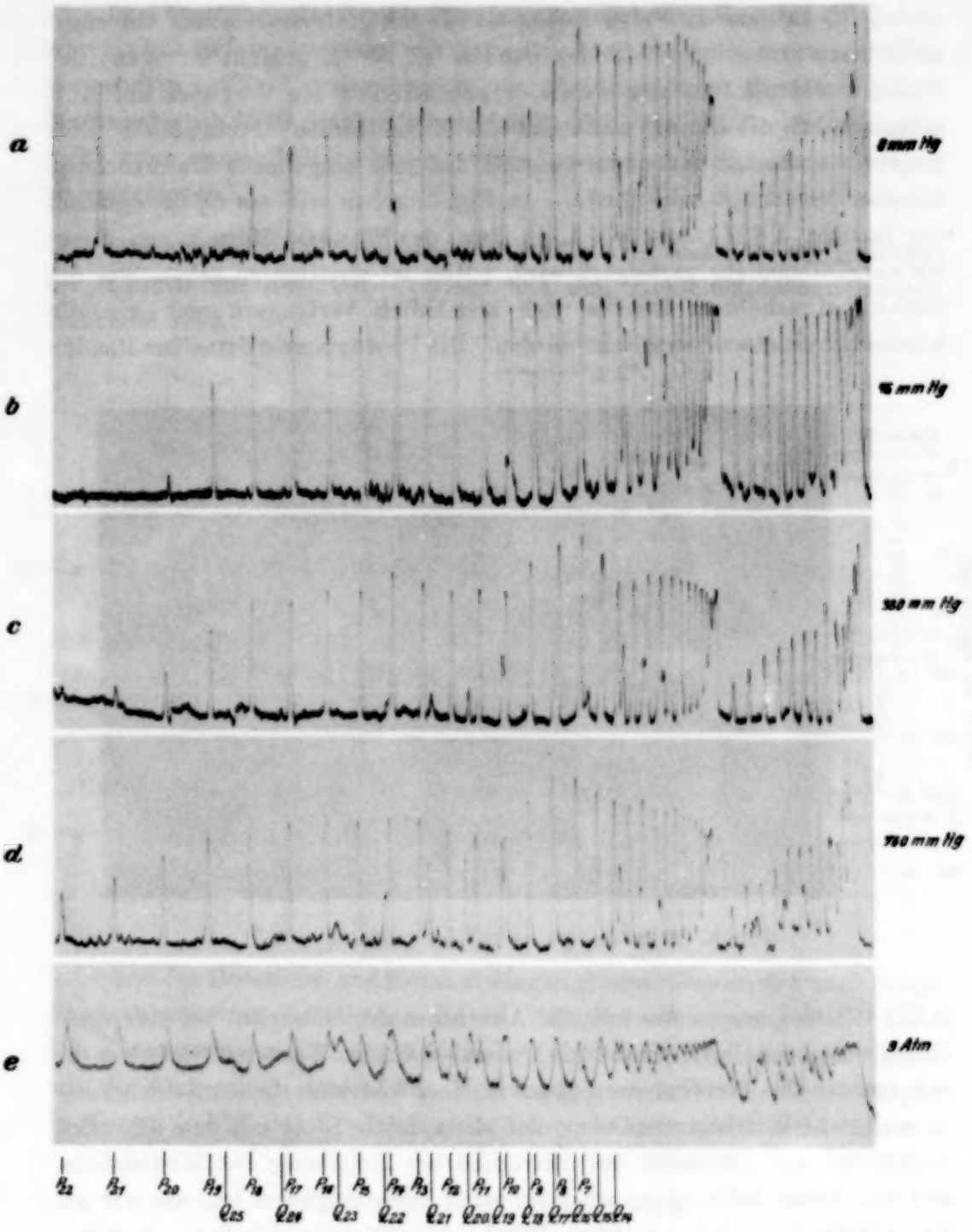


Fig. 6. Al H λ 4241.

den Intensitätseffekt dem Anfangszustand ^1II zuschreiben können. Betreffs der Erregungsbedingungen dieses Bandensystems ist zu erwähnen, daß 4 Amp. und 440 Volt Gleichstrom verwendet worden sind. Es sind auch

Aufnahmen bei höherer Stromstärke gemacht worden. Hierbei wird wohl die Intensität der Banden erhöht, aber der Serienabschluß wird nicht geändert.

Auch die anderen Bandensysteme sind auf die Einwirkung des Druckes hin untersucht worden. Bei Erhöhung des Druckes werden die

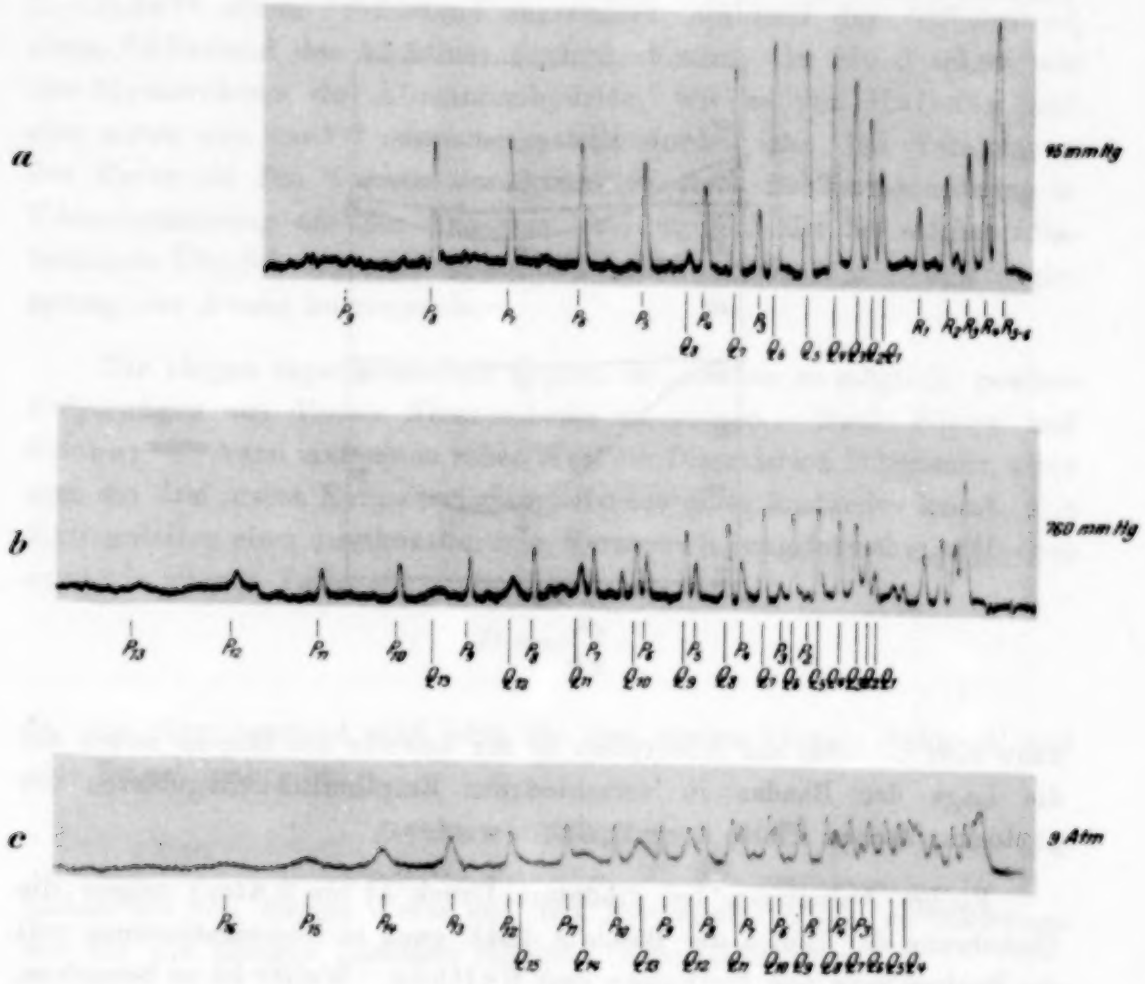


Fig. 7. AlH λ 4354.

beiden Systeme $^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Sigma$ und $^1\Sigma'' \rightarrow {}^1\Sigma$ in Emission allmählich abgeschwächt. So sind die Banden $^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Sigma$ bei Atmosphärendruck ganz verschwunden, während die Bande $^1\Sigma'' \rightarrow {}^1\Sigma$ schon bei noch kleinerem Drucke nicht mehr zu beobachten ist. Eine Aufnahme der letzterwähnten Bande bei 300 mm Wasserstoffdruck zeigt sie sehr schwach, aber sie endet noch deutlich mit denselben Linien wie in der Aufnahme bei niedrigem Druck.

Das Unsichtbarwerden der Bande bei schon mäßig erhöhtem Druck macht es aber unmöglich, die Verhältnisse etwas näher zu untersuchen. Für die Bande $^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Sigma$ scheint der Serienverlauf vom Druck unabhängig zu sein. Die Interkombinationsbande $^1\Sigma'' \rightarrow {}^1\Pi$ zeigt auch eine Schwächung bei erhöhtem Druck. Die Bande ist jedoch bei Atmosphärendruck noch sichtbar. Mit Rücksicht darauf, daß die beiden Systeme aus demselben Anfangszustand entstehen, erscheint dieser Umstand etwas erstaunlich,

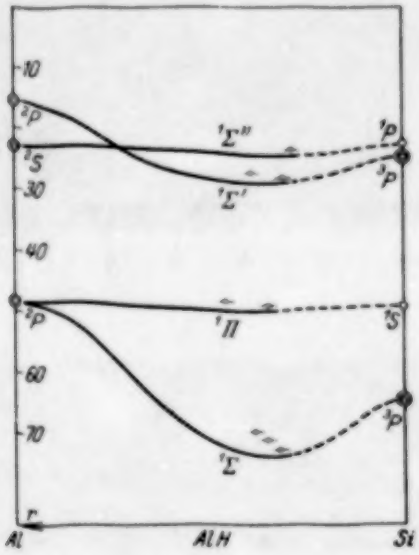


Fig. 8.

kann aber offenbar auf Absorption in der Aureole des Bogens sowie auf die Lage der Banden in verschiedenen Empfindlichkeitsgebieten der photographischen Platte zurückgeführt werden.

Einige Aufnahmen bei erhöhtem Druck (1 bis 9 Atm.) zeigen die Umkehrung der Linien der Bande λ 4241, ganz in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Eriksson und Hulthén. Weiter ist zu bemerken, daß bei diesen Wasserstoffdrucken die Banden des Systems $^1\Sigma'' \rightarrow {}^1\Sigma$ ohne jede Veränderung des Serienverlaufs in Absorption auftreten. Auch Spuren der Bande $^1\Sigma''' \rightarrow {}^1\Sigma$ wurden hier beobachtet. Das Auftreten dieser beiden Bandensysteme in Absorption bestätigt unsere Serienanalyse und unser Niveauschema.

§ 4. Die neue Quantenmechanik erlaubt uns, den Zusammenhang zwischen Termen in Bandenspektren einerseits und in Elektronenzuständen der Atome andererseits durch adiabatische Übergänge von den

unendlich weit getrennten Kernen bis zu vereinigten Kernen zu betrachten. Diese Probleme sind durch die fundamentalen Untersuchungen von Hund und Mulliken sehr weit gefördert worden. Dabei werden auch die Metallhydride* eingehend behandelt. Für AlH wird mitgeteilt, daß die $^1\Pi$- und $^1\Sigma$-Terme in die normalen P-Terme von Al übergehen, wobei $^1\Pi$ eine $3p\sigma\pi$- und $^1\Sigma$ eine abgeschlossene $3p\sigma^2$-Elektronenkonfiguration bilden. Der Anfangszustand $^1\Sigma'$ der Banden bei λ 2229 ist nach Hulthén** einem ^2P-Zustand zugeordnet, während der $^1\Sigma''$-Zustand einem ^2S-Zustand des Al-Atoms zugeordnet wird. In Fig. 8 zeigen wir das Niveauschema des Aluminiumhydrids, wie es von Hulthén und dem einen von uns*** zusammengestellt worden ist. Bei Vereinigung der Kerne zu den Termen des Atoms Si steht die Termanordnung in Übereinstimmung mit der Annahme Hunds, nach der bei solcher adiabatischen Überführung große Stabilität des Moleküls mit großem Energiesprung der Atome korrespondiert.

Die obigen experimentellen Ergebnisse machen es möglich, gewisse Folgerungen aus diesem Niveauschema zu ziehen. Nach Birge und Sponer**** kann man einen rohen Wert der Dissoziation bekommen, wenn man die drei ersten Kernschwingungsniveaus eines Zustandes kennt. Die Extrapolation einer zweikonstantigen Kernschwingungsformel $\omega_0 n(1-xn)$ ergibt in diesem Falle

$$D = \frac{\omega_0}{4x}.$$

In dem Grundzustand sind jetzt die drei ersten Niveaus bekannt, und eine Berechnung gibt:

$$D(^1\Sigma) = 24\,610\,\mathrm{cm}^{-1},$$

Gehen wir von diesem Werte und dem Niveauschema aus, so bekommen wir für die übrigen Zustände folgende Dissoziationswerte:

$$\begin{aligned} D(^1\Pi) &= 1\,250\,\mathrm{cm}^{-1}, \\ D(^1\Sigma') &= 12\,960\,\mathrm{cm}^{-1}, \\ D(^1\Sigma'') &= 670\,\mathrm{cm}^{-1},. \end{aligned}$$

---

* F. Hund, ZS. f. Phys. **51**, 759, 1928; R. S. Mulliken, Phys. Rev. **33**, 730, 1929.

** E. Hulthén, Ark. f. Mat., Astr. och Fysik. **21**, Nr. 5, 1929.

*** E. Bengtsson und E. Hulthén, Trans. Faraday Soc. 1929.

**** R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

Tabelle 8.

j	$^1\Sigma$ ($D = 24\,610$)			$^1\Pi$ ($D = 24\,720$)		$^1\Sigma'$ ($D = 57\,560$)		$^1\Sigma''$ ($D = 49\,960$)
	$n = 1/2$	$n = 3/2$	$n = 5/2$	$n = 1/2$	$n = 3/2$	$n = 1/2$	$n = 3/2$	$n = 1/2$
1	12,7	1637,2	3206,1	23 483,1	24 564,2	44 610,1	45 934,9	49 302,2
2	37,9	1661,4	3229,4	23 507,1	24 585,2	44 636,1	45 957,9	49 328.4
3	75,7	1698,3	3265,4	23 543,2	24 616,6	44 674,1	45 993,9	49 367,0
4	126,0	1746,9	3312,1	23 591,2	24 658,9	44 725,5	46 039,0	49 418,9
5	188,6	1807,1	3371,0	23 651,2	24 710,9	44 789,2	46 097,8	49 483,5*
6	264,1	1881,0	3441,0	23 722,6	24 773,6	44 865,4	46 171,7*	49 562,2
7	351,8	1965,3	3524,9	23 806,4	24 845,8	44 954,2	46 232,0	49 653,8
8	452,1	2063,3	3617,8	23 901,2	24 928,0	45 055,3	46 339,9	49 757,2
9	564,3	2171,5	—	24 008,3	25 019,3	45 169,0	46 442,6	49 873,5
10	689.1	2293,4	—	24 126,0	25 119,8	45 295,2	46 555,8	50 001,7
11	825,6	2425,1	—	24 255,4	25 228,6	45 432,6	46 679,4	—
12	974,5	2570,4	—	24 394,8	25 346,0	45 582,9	—	—
13	1134,8	2726,2	—	24 545,9	—	45 743,8	46 954,8	—
14	1307,4	—	—	24 706,1	—	45 917,2	—	—
15	1491,4	—	—	24 879,0	—	46 101,3	—	—
16	1687,5	—	—	25 060,6	—	46 296,9	—	—
17	1894,4	—	—	25 252,0	—	46 503,0	—	—
18	2113,2	—	—	25 452,3	—	46 720,3	—	—
19	2342,4	—	—	25 661,8	—	46 947,3	—	—
20	2583,4	—	—	25 879,2	—	47 185,0	—	—
21	2834,6	—	—	26 104,4	—	47 432,3	—	—
22	3097,0	—	—	26 335,8	—	47 689,6	—	—
23	3368,3	—	—	26 572,8	—	47 954,8*	—	—
24	3654,5	—	—	—	—	48 227,6	—	—
25	3943,6	—	—	—	—	48 509,5	—	—
26	4247,3	—	—	—	—	48 794,0	—	—
27	4553,1	—	—	—	—	49 086,8	—	—
28	4872,5	—	—	—	—	49 381,0	—	—

* Gestörte Terme. Die D-Werte geben hier die Dissoziationsgrenze von Grundzustand $^1\Sigma$ an.

Bei der Berechnung von $D\,(^1\Pi)$ haben wir die Annahme zugrunde gelegt, daß der $^1\Pi$-Zustand der höheren $^2P_{3/2}$-Komponente in den Al-Dubletten zugeordnet ist. Aus diesen D-Werten erkennt man, daß die beiden Zustände $^1\Pi$ und $^1\Sigma''$ sehr instabil sind, was ganz in Übereinstimmung mit dem Ergebnis steht, daß $^1\Pi$ mit dem Kernschwingungszustand $n = {}^3/_2$ und $^1\Sigma''$ schon mit $n = {}^1/_2$ abbricht, auch wenn die Expositionszeit beträchtlich erhöht wird. Die Berechnung von $D\,(^1\Sigma)$ ist aber nicht einwandfrei, da z. B. beim Normalzustand des Quecksilberhydrids eine lineare Extrapolation aus den ersten beobachteten Kernschwingungsniveaus einen bei weitem zu großen Dissoziationswert liefert. Ein ähnlicher Verlauf würde aber bei AlH zu Dissoziationswerten führen, welche für den $^1\Pi$-Zustand zu niedrig werden, um dem Kernschwingungsniveau $n = {}^3/_2$ Platz zu geben. Nach einer neuen Auffassung Birges* läßt sich noch eine dritte Alternative erörtern, wobei auch höhere D-Werte als der linear extrapolierte zu erwarten wären. Nach dieser Auffassung fällt die letzterwähnte Schwierigkeit weg.

Die Rotationsterme bieten uns in diesem Zusammenhang vieles von Interesse, und auch hier können gewisse Folgerungen über den Zerfall des Moleküls gezogen werden. Aus der Struktur der Einzelbanden haben kürzlich Franck und Sponer** sowie Oldenberg*** einen Schluß auf die Dissoziationsarbeit zu ziehen versucht, wobei als Beispiel einige Metallhydride herangezogen werden. In Übereinstimmung mit der Annahme von Eriksson und Hulthén deuten sie die diffusen Bandenlinien, wie sie z. B. in den Photogrammen der Fig. 6 und 7 zu sehen sind, als eine beginnende Dissoziation des Moleküls. Auch die schroff abreißenden Bandenserien, wie sie z. B. in CaH λ 3537 hervortreten, versuchen sie als einen Dissoziationsvorgang zu deuten. Entgegen der Auffassung Oldenbergs soll es nach Franck und Sponer möglich sein, aus der Summe der Rotations- und Schwingungsenergie die Dissoziationsarbeit des Zustandes zu bestimmen. Nach Oldenberg beruht das Abreißen der Serien auf der Lage eines labilen Punktes in der Energiekurve.

In Tabelle 8 führen wir die Termwerte der verschiedenen Zustände an, wobei diese aus dem Grundzustand $^1\Sigma$ berechnet sind. Jeder Term

* R. T. Birge, Trans. Faraday Soc. 1929.
** J. Franck und H. Sponer, Gött. Nachr. 1928, S. 241.
*** O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **56**, 563, 1929.

entspricht der Summe von Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsenergie des Moleküls. Die Termwerte wollen wir jetzt mit unseren berechneten Dissoziationswerten in Zusammenhang bringen. Der Grundzustand bietet dabei nichts von Interesse, da hier die beobachteten Termwerte weit unter der Dissoziationsgrenze von $^1\Sigma$ liegen und keine Anomalien zeigen.

Im $^1\Pi$-Elektronenzustand begegnen wir aber Rotationstermen, die weit über der Dissoziationsgrenze (D-Werte in Tabelle 8) liegen. In Übereinstimmung mit der obenerwähnten Auffassung sollen die letzten Linien der Serien mehr und mehr diffus werden, was auch die Aufnahmen bei höheren Wasserstoffdrucken zeigen (Fig. 6 und 7). Bei niedrigen Drucken schließen die Serien mit Linien kleiner Laufzahl, welche nicht merkbar verbreitert sind. Schon die diesen Linien entsprechenden Terme liegen über der berechneten Dissoziationsgrenze und gehören nach dieser Berechnung einem labilen Molekül an, wobei diese Terme unter gewissen Bedingungen — Erniedrigung des Druckes — geringe Wahrscheinlichkeit haben, während diese Wahrscheinlichkeit bei erhöhtem Druck vergrößert wird.

Gehen wir nun zu den Banden im Ultraviolett $^1\Sigma' \rightarrow \Sigma$ und $^1\Sigma'' \rightarrow {}^1\Sigma$ über, so können wir auch hier einige Anomalien auf Grund des Niveauschemas erklären. Die große Instabilität, die den $^1\Sigma''$-Zustand nach diesem Schema kennzeichnet, ist deutlich in den Rotationstermen abzulesen. Schon der Rotationsterm $F(5)$ ist gestört, und bei $F(10)$ werden die Serien schroff abgeschlossen. Die Energie des letzten Spektralterms ist nach Tabelle 8 50000 cm^{-1}, während das berechnete $D(^1\Sigma'')$ aus dem Niveauschema und dem D-Werte des $^1\Sigma$-Zustandes 49960 cm^{-1} beträgt. Die Ungenauigkeit dieses letzten Betrages macht es unmöglich zu entscheiden, ob die Energie des Spektralterms wirklich der Dissoziationsarbeit dieses Zustandes entspricht. Jedenfalls können wir sagen, daß wir mit diesem Betrag in die Nähe der zu erwartenden Dissoziationsgrenze gekommen sind. Die Tabelle 8 sagt weiter, daß in dem Zustand $^1\Sigma'$ $J = 28$ der letzte Rotationsterm in $n = \frac{1}{2}$ ist und daß die Energie dieses Spektralterms — 49380 cm^{-1} — von derselben Größenordnung ist wie die Rotationsterme in $^1\Sigma''$. Wir haben also hier Rotationsniveaus, die verschiedenen Elektronenkonfigurationen angehören, aber denselben Betrag von Energie haben.

Die beiden Störungen bei $F(23)$ und $F(6)$ in $^1\Sigma'$ lassen sich nicht durch das Schema erklären, weshalb wir diese höheren Kernschwingungs-

niveaus von $^1\Sigma''$ oder sogar noch unbekannten Elektronentermen zuschreiben. Die Überlegungen Oldenbergs über den labilen Punkt der Energiekurve können wir nicht prüfen, da die Konstanten in Tabelle 7 nicht genügen, um die Potentialkurve nach Condon zu berechnen.

Im Anschluß an die Photogramme wollen wir die Intensitätsverteilung innerhalb einer Bande etwas näher diskutieren. Die Bande λ 4354, bei der der Hintergrund ganz klar ist und die Linien wenige Überlagerungen zeigen, bietet uns ein besonders gutes Material. In Tabelle 9 sind die beobachteten Photometerausschläge angegeben, die wir als ein schätzungsweise proportionales Maß der Intensität annehmen dürften. Wir finden, daß die beiden Linien $R(J-1)$ und $P(J+1)$ annähernd dieselbe Intensität zeigen und daß die Intensität der Linie $Q(J)$ als die Summe der beiden anderen Linien betrachtet werden kann. Diese Beobachtung stimmt gut mit der Annahme Kembles* überein, der eine Relation

$$I = i \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

als ein Maß für die Intensität I gibt. In Emission soll E_0 der Wert für $F'(J)$ im Anfangszustand und i ein Produkt der a-priori-Wahrscheinlichkeit und der Übergangswahrscheinlichkeit sein. Da die Linien $P(J+1)$, $Q(J)$ und $R(J-1)$ demselben Anfangszustand angehören, sollte nach unseren Beobachtungen i für die obenerwähnten R- und P-Linien gleich

Tabelle 9. (λ 4354.)

J	45 mm			760 mm	
	P	Q	R	P	Q
1	—	13	8	—	4
2	—	21	13	1	8
3	9	26	16	2	11
4	12	30	18	5	11
5	15	32	35	5	13
6	17	33		6	12
7	18	29	—	7	13
8	17	3	—	7	11
9	—	—	—	6	9
10	—	—	—	5	7
11	—	—	—	4	4
12	—	—	—	3	3
13	—	—	—	1	1

* E. C. Kemble, Phys. Rev. **25**, 1, 1925.

sein und für die Q-Linie das Doppelte betragen. Mulliken* gibt in einer Arbeit die berechneten i-Werte für die hier in Frage kommenden Übergänge $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ und findet die Intensität für die $Q(J)$-Linie ganz in Übereinstimmung mit unserer Beobachtung als eine Summe der Intensität der beiden erwähnten P- und R-Linien. Die Theorie fordert aber weiter, daß die Intensität der $R(J-1)$-Linie größer als die der $P(J+1)$-Linie sein soll. Unsere Intensitätsbeobachtungen zeigen aber hier eine sehr gute Übereinstimmung für kleinere J-Werte zwischen den Linien $P(J+1)$ und $R(J-1)$, so daß es uns scheint, als ob in der Lichtquelle nicht die einfachen Verhältnisse der Theorie realisiert wären. Daß der Anfangszustand für Banden in Emission maßgebend ist, kommt bei der Interkombinationsbande λ 4751 sehr schön zutage. Wir können nämlich hier

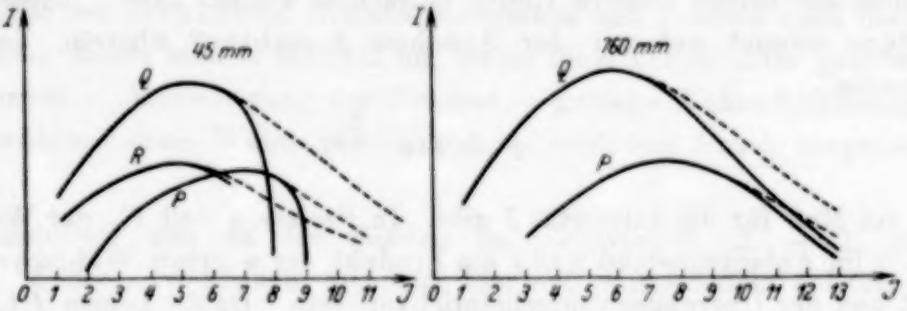


Fig. 9.

in $^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Pi$ die Serien mit unveränderten Intensitäten nach höheren Rotationstermen weiter verfolgen, wo schon die aus diesen Rotationstermen im Endzustand $^1\Pi$ entspringenden Linien der Kombination $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ wesentlich abgeschwächt sind.

Fig. 9 zeigt den beobachteten Intensitätsverlauf der Serien der Banden. Die gestrichelten Teile der Kurven repräsentieren die nach der Theorie zu erwartende Entwicklung der Kurven, wie sie sich aus der obigen Relation berechnen lassen. Hieraus ergibt sich, daß die schroffe Abnahme der Intensität nicht als ein Temperatureffekt erklärt werden kann, was auch ganz in Übereinstimmung mit den Ergebnissen unserer Versuche steht, wo die Temperatur ohne jede Änderung des Intensitätsverlaufs der Serien durch Vergrößerung der Stromstärke erhöht wird.

Als das wichtigste Ergebnis von diesen experimentellen Untersuchungen wollen wir die eigentümliche Wirkung hervorheben, die der

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **29**, 392, 1927.

Druck in der Lichtquelle auf die von uns als sehr labil charakterisierten Elektronenzustände auszuüben scheint.

Zum Schluß möchten wir dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. E. Hulthén, für viele wertvolle Ratschläge und förderndes Interesse während des Arbeitens unseren herzlichen Dank aussprechen.

Für die ökonomische Unterstützung der Arbeit schuldet der eine von uns der Nobelstiftung vielen Dank.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, Nov. 1929.

Über durch Diffusion und Auflösung verursachte Wachstumserscheinungen in kleinen Tropfen.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1929.)

In vorhergehenden Abhandlungen wurden tropfenförmige Systeme untersucht, welche durch Hineindiffusion von außen und nachfolgender chemischer Umsetzung von gewissen Stoffen wachsen. Es wird die Wachstumskurve solcher Tropfen untersucht unter der Voraussetzung, daß außer der Massenzunahme durch Hineindiffundieren von äußeren Stoffen auch eine gleichzeitige Massenabnahme durch Auflösung an der Oberfläche stattfindet. Es stellt sich heraus, daß unter einer bestimmten Größe der Tropfen überhaupt nicht existenzfähig ist, indem er sich auflöst. Damit der Tropfen weiterwachsen kann, muß er eine bestimmte minimale Größe haben. Die Neubildung eines Tropfens ist unmöglich, der Tropfen kann sich aber durch fortschreitende Teilung fortpflanzen. Es wird auf die Analogie mit gewissen Lebenserscheinungen hingewiesen.

In einer Reihe von vorhergehenden Abhandlungen* haben wir verschiedene Eigenschaften von kleinen flüssigen Tropfen untersucht, speziell im Hinblick auf die Möglichkeit, daß beim Anwachsen auf eine bestimmte Größe der Tropfen sich spontan in zwei teilt. Es wurde dabei überall angenommen, daß von dem äußeren Lösungsmittel aus in den Tropfen gewisse Stoffe hineindiffundieren, dort miteinander reagieren und so die Masse des Tropfens weiterbilden. Die Nebenprodukte der Reaktion, wenn solche vorhanden sind, diffundieren aus dem Tropfen heraus. Nun haben wir aber den Prozeß des Wachstums selbst in den oben erwähnten Abhandlungen ganz außer acht gelassen. Wir machten nur die einschränkende Annahme, daß das Heranwachsen des Tropfens im Vergleich mit der Geschwindigkeit der im Tropfen ablaufenden Reaktionen langsam vor sich geht, so daß für die Konzentrationen der verschiedenen im Tropfen gelösten Stoffe ein quasistationärer Zustand sich einstellt**.

Wir wollen hier an zwei schon vorher behandelten Beispielen untersuchen, wie die Wachtumskurven solcher Tropfen aussehen, unter der Voraussetzung, daß außer der Zunahme der Tropfenmasse durch Bildung aus den hineindiffundierenden Stoffen gleichzeitig auch eine ständige Abnahme durch Auflösung an der Oberfläche stattfindet. Die Ergebnisse sind nicht ohne Interesse für gewisse außerhalb der reinen Physik liegende Anwendungen.

---

* ZS. f. Phys. **46**, 568, 1928; **48**, 513, 1928; **51**, 571, 1928; **53**, 107, 1929. Zitiert entsprechend als I, II, III und IV.

** II, III und IV.

§ 1. Zuerst betrachten wir einen „homogenen" Tropfen*. Es sei ein R-Stoff** vorhanden, welcher sich mit der Geschwindigkeit q cm³/sec in den G-Stoff*** umwandelt. n sei die Konzentration von R im Tropfen, n_0 diejenige im umgebenden Mittel; h bedeute den äußeren Diffusionskoeffizienten, r_0 den Radius, V das Volumen und S die Oberfläche des Tropfens.

Wir haben dann

$$\tfrac{4}{3}\pi r_0^3 q n = 4\pi r_0^2 h (n_0 - n), \tag{1}$$

woraus:

$$n = \frac{h n_0}{h + \frac{1}{3} r_0 q}. \tag{2}$$

Da die Masse M des Tropfens proportional der Umsetzungsgeschwindigkeit zunimmt, so gilt für diese Zunahme

$$\left(\frac{dM}{dt}\right)_1 = aqVn = \frac{\frac{4}{3} a\pi r_0^3 q h n_0}{h + \frac{1}{3} r_0 q}. \tag{3}$$

Ist n sehr klein, so daß die Masse M nur durch den G-Stoff bestimmt wird****, so ist M proportional zu r_0^3, also

$$\left(\frac{dM}{dt}\right)_1 = \frac{AM}{1 + BM^{1/3}}, \tag{4}$$

wo A, B Konstanten sind, welche von a, q, h und n_0 abhängen. Die Auflösung des Tropfens geht auf der Oberfläche vor sich, ist somit proportional zu $S = 4\pi r_0^2 \sim M^{2/3}$.

Die gesamte Veränderung von M ist also gegeben durch

$$\frac{dM}{dt} = \frac{AM}{1 + BM^{1/3}} - CM^{2/3}. \tag{5}$$

Bei bestimmter Wahl von A, B und C wird die rechte Seite von (5) durch die Kurve (Fig. 1) dargestellt. Wir sehen, daß bei

$$M < M_0 = \frac{C^3}{(A - BC)^3}$$

$\frac{dM}{dt}$ negativ ist. Für $M > M_0$ bleibt $\frac{dM}{dt}$ stets positiv. Ein Tropfen von kleinerer Masse als M_0 ist also nicht dauernd existenzfähig, er löst sich auf. Damit der Tropfen überhaupt wächst, muß er mindestens die Masse M_0 überschreiten. Von da an wächst er aber unbegrenzt.

---

* IV, S. 113.
** IV, S. 110.
*** ebenda.
**** II, S. 520; IV, S. 113.

§ 2. Jetzt untersuchen wir einen inhomogenen Tropfen von der in II, § 2 betrachteten Art. Es sei aber wieder hier nur ein R-Stoff vorhanden. n ist jetzt eine Funktion des Abstandes r vom Mittelpunkt von der Gestalt*

$$n = b - c\,(r_0^2 - r^2), \tag{6}$$

wo b und c Konstanten sind. Die Massenzunahme pro Volumeinheit ist wieder gleich aqn, also für den gesamten Tropfen

$$a\int_0^{r_0} 4\pi r^2 n\,dr = -A' r_0^5 + B' r_0^3, \tag{7}$$

wo A' und B' wieder Konstanten sind.

Berücksichtigt man wieder die Auflösung an der Oberfläche und die Relation $M \sim r_0^3$, so findet man endlich

$$\frac{dM}{dt} = -AM^{5/3} + BM - CM^{2/3}. \tag{8}$$

Gleichung (8) ist in Fig. 2 graphisch dargestellt. Unterhalb $M < M_0$ ist der Tropfen wieder nicht existenzfähig. Oberhalb $M = M_1$ ist aber wieder $\frac{dM}{dt} < 0$. Der Tropfen kann nicht über diese Größe hinauswachsen.

§ 3. Den beiden hier betrachteten einfachen Beispielen ist eines gemeinsam: damit ein Tropfen überhaupt wächst, damit seine Masse sich weiterbildet, muß eine bestimmte minimale Menge dieser Masse vorhanden sein.

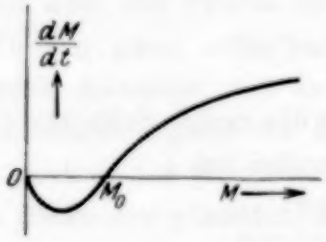


Fig. 1.

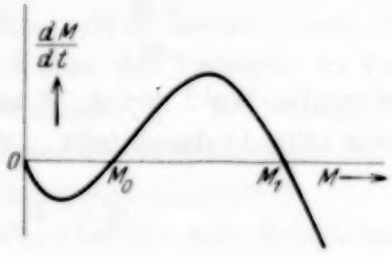


Fig. 2.

Beim Anwachsen des Tropfens können die in I, II und IV untersuchten Bedingungen eintreten, welche eine Teilung des Tropfens in zwei hervorrufen werden. Sind die Teiltropfen dabei größer als die minimale Schwellengröße (M_0), so wachsen sie weiter bis zu einer nächsten Teilung. In dieser Weise können sich die Tropfen vermehren, und die Gesamtmasse aller Tropfen

* II, S. 519. Auf den Vorzeichenunterschied acht geben, welcher daher rührt, daß in II die Stoffe herausdiffundieren.

kann unbegrenzt anwachsen, auch dann, wenn, wie im zweiten Beispiel, die einzelnen Tropfen eine bestimmte Masse nicht überschreiten können. Eine „spontane" Entstehung eines Tropfens aus der Lösung ist nicht möglich, obwohl in dieser alle zur Herstellung der Tropfensubstanz nötigen Rohstoffe vorhanden sind, und auch die nötigen Reaktionen ungehindert ablaufen können. Diese Eigenschaften sind aber nicht chemischer Natur, da wir ja über die Natur der im Tropfen ablaufenden chemischen Reaktionen nichts voraussetzten. Sie sind rein physikalischer, zozusagen struktureller Natur, da sie von den Diffusions- und Auflösungsvorgängen in einem System mit geometrisch-physikalischer Struktur abhängen.

Nun sind aber die betrachteten Eigenschaften allen lebenden Organismen eigen, was in der Formel „omne vivum e vivo" zum Ausdruck gelangt. Es sind nun Versuche gemacht worden, diesen Umstand durch die chemische Natur der Lebensprozesse zu deuten*. Die vorliegende Untersuchung zeigt aber, daß es prinzipiell noch einen anderen Weg gibt, diese allgemeine Eigenschaft der Organismen zu verstehen, indem man nämlich deren Ursprung in der jedem Organismus eigentümlichen Struktur erblickt. Wir haben zurzeit nicht genügend Tatsachen, um zwischen den beiden Möglichkeiten zu entscheiden. Man beachte aber die bekannte Tatsache, daß ein einfaches mechanisches Zerdrücken einer Zelle, bei welchem kaum sofortige starke chemische Veränderungen zu erwarten sind, die Struktur aber sicher zerstört wird, zum Tode der Zelle führt.

Pittsburgh (Pa.), Research Dep. Westinghouse Electric and Mfg. Co., September 1929.

* E. Giglio-Tos: Les problèmes de la vie, vol. I, S. 17. Tourin 1903. Vgl. auch l. c. IV, S. 108/9.

Zur Thermodynamik von Systemen mit mehreren Gleichgewichten.

Von N. v. Raschevsky, in Pittsburgh, Pa.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1929.)

Es wird ein System untersucht, welches aus der Lösung von zwei Stoffen A und B besteht, zwischen welchen eine reversible Reaktion $A \rightleftarrows B$ stattfindet. Ist die Lösung nicht verdünnt, so müssen die gegenseitigen Beeinflussungen der gelösten Moleküle berücksichtigt werden. Es zeigt sich, daß unter Voraussetzung von mit der Entfernung stark abnehmenden Abstoßungskräften und von schwächer abnehmenden Anziehungskräften solch ein System mehrere Gleichgewichte haben kann. Es zeigt dann gewisse Hysterese-Erscheinungen, welche mit Rücksicht auf eine vorhergehende Abhandlung besprochen werden.

In einer vorhergehenden Abhandlung† haben wir allgemeine Betrachtungen über Hysterese-Erscheinungen in physikalisch-chemischen Systemen angestellt, und darauf hingewiesen, daß diese Erscheinungen im allgemeinen in solchen Systemen auftreten, welche unter gegebenen äußeren Bedingungen mehrere Gleichgewichtskonfigurationen haben können, d. h. bei welchen die das Gleichgewicht bestimmende thermodynamische Funktion (Entropie, freie Energie usw.) mehrere Extreme besitzt. In einer anderen Abhandlung†† haben wir einige besondere Fälle von Hysterese untersucht, welche unseres Erachtens speziell bei biologischen Erscheinungen von Interesse sein dürften. Wir betrachteten dort rein phänomenologisch die mathematische Gestalt der betreffenden thermodynamischen Funktion, ohne auf irgendwelche molekular-theoretische Begründung dieser Gestalt einzugehen. Zweck vorliegender Arbeit ist, den einfachsten in l. c. II betrachteten Fall molekular-theoretisch zu begründen und speziell zu zeigen, daß schon solche Annahmen über Molekularkräfte, welche uns von der klassischen Kinetik geläufig sind, zu der obenerwähnten Gestalt der „g-Funktion“ ††† führen.

In l. c. II haben wir darauf hingewiesen, daß schon im Falle einer umkehrbaren Reaktion vom Typus

$$A \rightleftarrows B \tag{1}$$

zwischen zwei idealen Gasen oder zwei gelösten (verdünnte Lösung!) Stoffen, bei welcher aus ν_1 A-Moleküle, ν_2 B-Moleküle entstehen, die Gleichgewichtsbedingung auf eine Gleichung ν^*-ten Grades in den relativen Konzentrationen von A und B führt (wobei ν^* die dem absoluten Betrage

† ZS. f. Phys. **53**, 102, 1929. Zitiert als l. c. I.
†† Ebenda **58**, 523, 1929. Zitiert als l. c. II.
††† l. c. II.

nach größere der Zahlen ν_1 und ν_2 bedeutet), daß aber für $\nu^* = 2$ oder 3 die Gleichung stets nur eine reelle Wurzel hat, so daß nur ein Gleichgewicht möglich ist. Es läßt sich unschwer zeigen, daß bei Reaktionen von der betrachteten Art für beliebig große ν_1 und ν_2 stets nur ein Gleichgewicht möglich ist.

Ist n_1 die Molmenge von A, n_2 diejenige von B, so fordert die Konstanz der Gesamtmasse der reagierenden Stoffe, daß eine Relation von der Gestalt

$$\nu_1 n_1 + \nu_2 n_2 = \text{const} = n \tag{2}$$

besteht. Der Ausdruck für die freie Energie F setzt sich additiv aus zwei Ausdrücken F_1 und F_2, welche sich entsprechend auf A und B beziehen, zusammen:

$$\left.\begin{aligned} F_1 &= -n_1(\varphi_1 - RT \lg n_1) \\ F_2 &= -\left(\frac{n}{\nu_2} - \frac{\nu_1}{\nu_2} n_1\right)\left[\varphi_2 - RT \lg\left(\frac{n}{\nu_2} - \frac{\nu_1}{\nu_2} n_1\right)\right], \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wo φ_1 und φ_2 Funktionen der Temperatur T, des konstant gehaltenen Volums V und der Gesamtmasse n sind.

Die Ableitung

$$\frac{dF}{dn_1} = RT - \varphi_1 - \frac{\nu_1}{\nu_2} RT + \frac{\nu_1}{\nu_2}\varphi_2 + RT \lg n_1 - \frac{\nu_1}{\nu_2} RT \lg\left(\frac{n}{\nu_2} - \frac{\nu_1}{\nu_2} n_1\right) \tag{4}$$

ist, abgesehen vom konstanten Gliede

$$\left(1 - \frac{\nu_1}{\nu_2}\right) RT + \frac{\nu_1}{\nu_2}\varphi_2 - \varphi_1,$$

dargestellt durch die Differenzkurve zweier Kurven, $RT \lg n_1$ und $\frac{\nu_1}{\nu_2} RT \lg\left(\frac{n}{\nu_2} - \frac{\nu_1}{\nu_2} n_1\right)$, welche im Intervall $0 - \frac{n}{\nu_1}$, in welchem n_1 variiert, beide monoton verlaufen (Fig. 1). Der Wert n_1^0, welcher zu $\frac{dF}{dn_1} = 0$ gehört, ist durch diese Abszisse des Schnittpunktes der beiden Kurven

$$RT \lg n_1$$

und

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} RT \lg\left(\frac{n}{\nu_2} - \frac{\nu_1}{\nu_2} n_1\right)$$

gegeben (Fig. 1), und da die beiden Kurven monoton verlaufen und entgegengesetzt geneigt sind, so gibt es immer einen, aber auch nur einen Schnittpunkt, also auch nur einen Gleichgewichtswert n_1^0.

Wie in l. c. II bemerkt wurde, entsteht das $\lg n_1$-Glied in F aus dem $\lg v$-Glied in der Entropie, welches wiederum durch Integration der Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v} \tag{5}$$

(v = Molvolum) der idealen Gase entsteht. Man sieht also leicht ein, daß der monotone Verlauf der Kurven $\frac{dF_1}{dn_1}$ und $\frac{dF_2}{dn_1}$ auf dem monotonen Verlauf der p-v-Kurve des idealen Gases beruht.

Legt man anstatt (5) für A die van der Waalssche Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \tag{6}$$

zugrunde, so wird der Sachverhalt ein ganz anderer. Wegen $v = \frac{V}{n_1}$ erhalten wir jetzt für F_1 den Ausdruck:

$$F_1 = n_1\left[\varphi_1 - RT \lg\left(\frac{V}{n_1} - b\right) - \frac{a n_1}{V}\right], \tag{7}$$

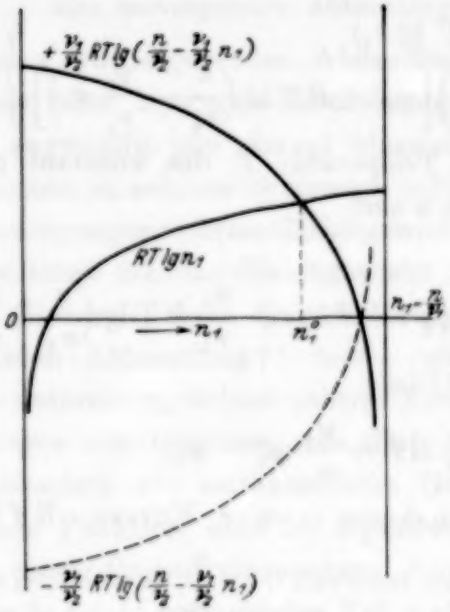


Fig. 1.

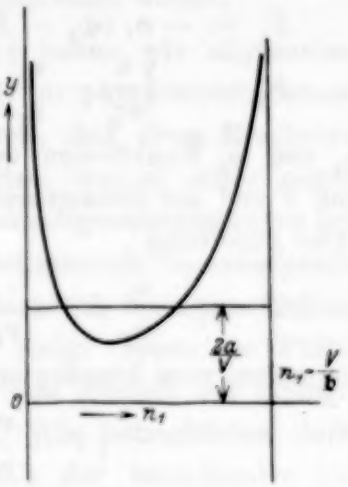


Fig. 2.

wo φ_1 wieder eine Funktion von T und n ist, aber nicht mehr von derselben Gestalt wie in (3).

Wir haben jetzt:

$$\frac{dF_1}{dn_1} = \frac{RTV}{V - bn_1} - \frac{2an_1}{V} - RT \lg\left(\frac{V}{n_1} - b\right) + \varphi_1; \tag{8}$$

n_1 kann zwischen 0 und $\frac{V}{b}$ variieren. Für $n_1 = 0$ ist $\frac{dF_1}{dn_1} = -\infty$, für $n_1 = \frac{V}{b}$ ist $\frac{dF_1}{dn_1} = +\infty$. Zwischen diesen Punkten verläuft aber $\frac{dF_1}{dn_1}$ nicht notwendig monoton. Denn wir haben:

$$\frac{d^2F_1}{dn_1^2} = \frac{RTVb}{(V - bn_1)^2} + \frac{RTV}{n_1(V - bn_1)} - \frac{2a}{V}. \tag{9}$$

Die Summe der ersten zwei Glieder der rechten Seite von (9) ist für $n_1 = 0$ und für $n_1 = V/b$ positiv unendlich und ist durch eine Kurve von der in Fig. 2 gezeichneten Gestalt dargestellt. Bei genügend großem a oder genügend kleinem V schneidet diese Kurve die Gerade $y = \frac{2a}{V}$ in zwei Punkten. $\frac{d^2 F_1}{d n_1^2}$ hat also unter diesen Umständen zwei Nullstellen, und $\frac{dF_1}{dn_1}$ hat ein Maximum und ein Minimum, hat also die in Fig. 3 dargestellte Gestalt. Ist dabei $\frac{V}{b} < \frac{n}{\nu_1}$, so liegen die beiden Extreme im Intervall $0 - \frac{n}{\nu_1}$.

Wir betrachten hier der Einfachheit halber den speziellen Fall, daß B auch bei größeren Dichten sich als ideales Gas verhält; für A dagegen

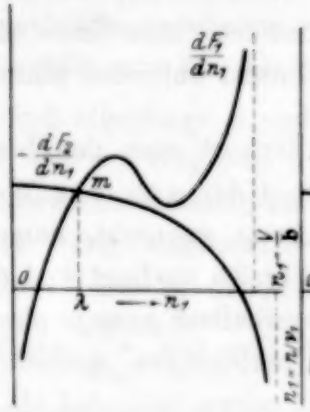


Fig. 3a.

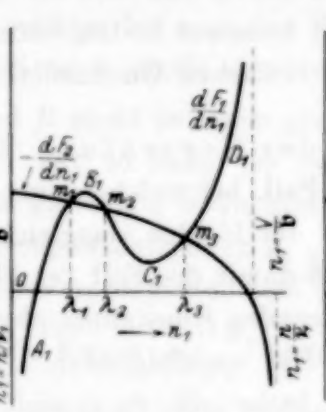


Fig. 3b.

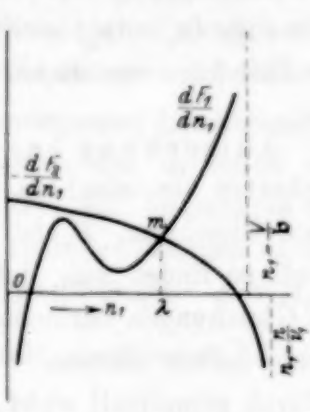


Fig. 3c.

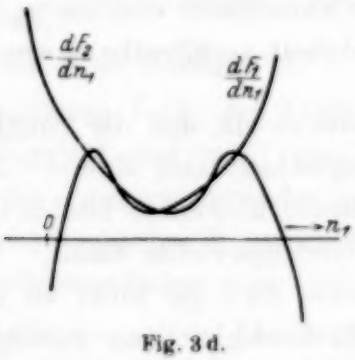


Fig. 3d.

soll die van der Waalssche Zustandsgleichung gelten. In diesem Falle können wir von der gegenseitigen Anziehung der A- und B-Moleküle absehen, und die freie Energie F des Gemisches läßt sich als Summe von F_1 und F_2 darstellen, wobei F_1 durch (7), F_2 durch (3) gegeben sind. Da nun jetzt die eine der Kurven $\frac{dF_1}{dn_1}$ und $\frac{dF_2}{dn_1}$ nicht monoton verläuft,

so können die beiden Kurven mehr als einen Schnittpunkt haben. Entsprechend wird $F = F_1 + F_2$ mehrere Extreme aufweisen. Die möglichen Verhältnisse sind in Fig. 3a bis 3c dargestellt.

Würde man auch für B die van der Waalssche Zustandsgleichung zugrunde legen, so würde auch der Fall von Fig. 3d denkbar sein, bei welchem F fünf Extrema hat. Doch kann man über die hier herrschenden Verhältnisse nicht so einfache Schlüsse mehr ziehen, da in diesem Falle wegen der gegenseitigen Beeinflußung der A- und B-Moleküle F sich nicht mehr in zwei je zu A bzw. zu B gehörende additive Bestandteile trennen läßt.

Die totale freie Energie kann man hier durch Zugrundelegung der van der Waalsschen Zustandsgleichung eines binären Gemisches* und Berücksichtigung der Tatsache, daß bei der Reaktion (1) die gesamte Molmenge $(n_1 + n_2)$ nicht konstant bleibt, berechnen. Man findet so, daß der Fall 3d unter diesen einfachen Umständen nicht auftreten kann.

Anmerkung bei der Korrektur: Rechnet man den hier betrachteten vereinfachten Fall, bei welchem nur A der van der Waalsschen Gleichung, B aber der idealen Gasgleichung, gehorcht, numerisch durch, so findet man, daß damit der Fall der Fig. 3b vorliegt und die in den Gleichungen vorkommenden Konstanten physikalisch ganz unplausible Werte haben müssen. Die nachfolgenden Überlegungen werden aber dadurch prinzipiell nicht beeinflußt, da es sich zeigen läßt, daß sie auch bei Zugrundelegung der van der Waalsschen Gleichung für beide Stoffe gelten. Eine eingehende numerische Diskussion dieses allgemeinen Falles wird in einer späteren Arbeit veröffentlicht werden.

Man sieht ohne weiteres ein, daß die Punkte m_1 und m_3 in Fig. 3b den Minima von F entsprechen, also stabile Gleichgewichte darstellen, während m_2 einem Maximum, also einem labilen Gleichgewicht entspricht. In 3a und 3c sind die Gleichgewichte stabil.

Die obigen Ergebnisse sind gar nicht an die spezielle Gestalt der van der Waalsschen Zustandsgleichung geknüpft. Das Auftreten von mehreren Gleichgewichten ist, wie man leicht einsieht, durch den nicht-monotonen Verlauf der p-v-Kurve für eine der reagierenden Stoffe bedingt. Solch ein nicht-monotoner Verlauf tritt aber im allgemeinen immer dann ein, wenn zwischen den Molekülen zweierlei Kräfte wirken: eine sehr stark mit der Entfernung abnehmende Abstoßungskraft und eine viel

* Geiger-Scheels Handb. d. Physik X, S. 139. Berlin, J. Springer, 1926.

langsamer mit der Entfernung abnehmende Anziehung. Dies aber ist im allgemeinen der Fall. Die van der Waalssche Gleichung ist ja allerdings nur als Annäherung anzusehen. Da a und b nicht konstant sind, ist die tatsächliche Zustandsgleichung viel komplizierter. In dem prinzipiellen Ergebnis ändert dies aber nichts.

Die obigen Überlegungen können sowohl auf gasförmige Systeme wie auch auf Lösungen angewandt werden. Bei verdünnten Lösungen vernachlässigt man die gegenseitige Beeinflussung der gelösten Moleküle und berücksichtigt nur die Einwirkung des Lösungsmittels auf die gelösten Stoffe*. Die gelösten Moleküle verhalten sich dann gegenseitig wie diejenigen eines idealen Gases, und man erhält so für die freie Energie formal dieselben Ausdrücke wie (3). Bei konzentrierten Lösungen wird man naturgemäß zwischen den gelösten Molekülen Anziehungs- und Abstoßungskräfte annehmen, welche den van der Waalsschen ähnlich sind. Dann erhält man für die gelösten Stoffe eine nicht monotone p-v-Kurve.

Sind allerdings A und B nicht in einem gemeinsamen Lösungsmittel gelöst, sondern reagieren direkt, so kann das System nur in einem der Gleichgewichtszustände als gasförmig betrachtet werden. Betrachten wir Fig. 3b. Der stabile Gleichgewichtspunkt λ_1 gehört zu kleinen n_1 und großen n_2. Der Schnittpunkt m_1 liegt auf dem „gasförmigen" Ast $A_1 B_1$ der Kurve $\frac{dF_1}{dn_1}$, während die Kurve $-\frac{dF_2}{dn_1}$ überall „gasförmig" ist. Das System ist ein Gemisch von Gasen. Im Punkte m_3 aber schneidet die „gasförmige" Kurve $-\frac{dF_2}{dn_1}$ den „flüssigen" Ast $C_1 D_1$ von $\frac{dF_1}{dn_1}$. Wir haben hier eine Lösung von B im flüssigen A.

In dem viel interessanteren Falle, daß beide A und B in einem gemeinsamen Lösungsmittel gelöst sind, wird man strenggenommen nicht von einer Veränderung des Aggregatzustandes sprechen können. Doch leuchtet es ein, daß die physikalischen Eigenschaften des Systems in den verschiedenen Gleichgewichtszuständen ganz verschieden sein können.

Wir wollen nun untersuchen, ob die hier betrachteten Systeme einige der in l. c. II besprochenen Eigenschaften haben können. Wir fassen den Fall der Fig. 3b ins Auge. Entspricht der Schnittpunkt m_1 einem sehr kleinen n_1, so ist in diesem Gebiete $v = \frac{V}{n_1} \gg b$, und (6) degeneriert in die ideale Gasgleichung, wird also von a und b unabhängig. F_1 wird

* M. Planck, Thermodynamik, 5. Auflage, § 250.

dann auch von a und b unabhängig werden. Das entsprechende Gleichgewicht läßt sich leicht berechnen, und λ_1 hängt, außer von T explizite, nur noch von φ_1 und φ_2 ab, welch letztere a und b nicht enthalten. λ_2 und λ_3 werden aber von a und b abhängen.

Da nun die van der Waalsschen Kohäsionskräfte elektrischer Natur sind, so wird die Veränderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels diese Kräfte, und also auch die a-Konstante, beeinflussen. Die Dielektrizitätskonstante kann aber durch Beimischung eines dritten Stoffes C verändert werden. Die Beimischung von C zu der A-B-Lösung wird also das Gleichgewichtsverhältnis $A:B$ verändern, aber nur dann, wenn sich das System im Zustande λ_3 befindet. λ_2 wird auch verschoben, λ_1 bleibt aber unverändert. Die Verschiebung der Schnittpunkte ist natürlich durch die Veränderung der Kurve $\frac{dF_1}{dn_1}$ bedingt, welche mit abnehmendem a flacher wird (Fig. 4). Es werden aber die Lagen aller drei Schnittpunkte durch die Veränderung von φ_1 oder φ_2 beeinflußt. Diese Größen enthalten als additive Bestandteile die Energieänderung der Reaktion (1). Diese aber kann auch durch Zusatz eines geeigneten Stoffes D zum Lösungsmittel beeinflußt werden. (Man denke etwa an den Einfluß des Lösungsmittels und die Dissoziation eines Moleküls, $AB \rightleftarrows A + B$.) Der Zusatz von D wird also das System in beiden stabilen Lagen beeinflussen (Fig. 5).

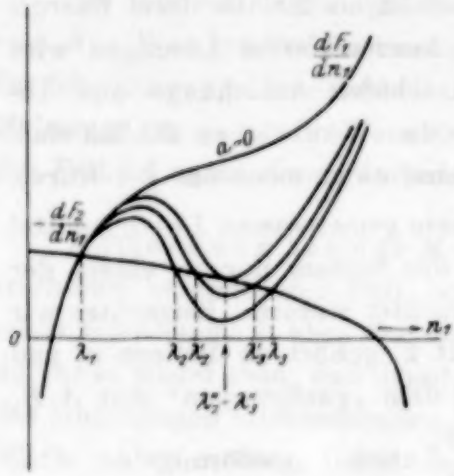


Fig. 4.

Es befinde sich nun das System im stabilen Zustande λ_1. Es können verschiedene Möglichkeiten vorkommen. Es kann sein, daß durch Einwirkung von D allein λ_1 und λ_3 zusammenfallen (Fig. 5, Kurve 3). Dann geht das System in den Zustand λ_3 über. Oder aber es kann D allein λ_1 und λ_3 nur bis λ_1' und λ_2' verschieben (Fig. 6, Kurve 2), während C allein λ_2 bis λ_2'' verschiebt (Fig. 6, Kurve 3). In jedem Falle bleibt das System im Zustande λ_1. Wirken aber C und D zusammen, so fallen λ_1 und λ_3 zusammen (Fig. 6, Kurve 4) und das System geht in λ_3 über. Während das System im Zustande λ_1 gegen die Veränderung von C unempfindlich war, dagegen gegenüber der Veränderung von D empfindlich, wird es nach gleichzeitiger Veränderung von C und D gegen die Veränderung von C auch empfindlich (l. c. II, § 2).

Man sieht ohne Schwierigkeit ein, daß man auch engere formale Zusammenhänge zwischen den hier gemachten Betrachtungen und denen von l. c. II auffinden kann. Näherungsweise kann die $\frac{dF}{dn}$-Kurve im Gebiete der Punkte λ_1, λ_2, λ_3, durch eine Kurve dritten Grades dargestellt werden. Eine annähernde Berechnung der betreffenden Wurzeln zeigt,

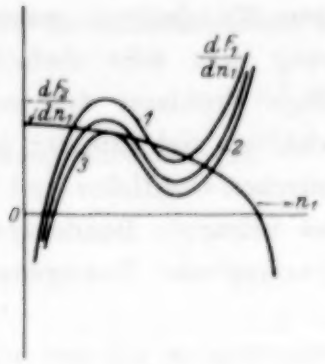


Fig. 5.

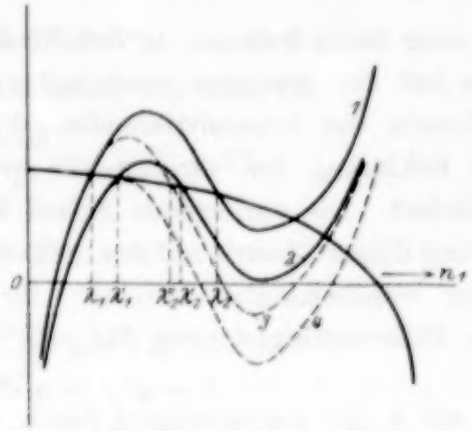


Fig. 6.

daß diese näherungsweise durch Ausdrücke dargestellt sind, welche die Form haben: e hoch eine Funktion von a, b, φ_1, φ_2 und T.

Zum Schluß sei noch betont, daß ähnliche Überlegungen auch im Prinzip auf zweidimensionale Phasen, welche aus adsorbierten Monomolekularschichten bestehen, anwendbar sind*. Eine Reaktion vom Typus (1) kann auch in solch einer „Membran" stattfinden, und die Membran wird daher mehrere Gleichgewichtszustände haben. Sie kann etwa in einem Zustande für gewisse Ionen nicht-permeabel sein, in dem anderen Zustande dagegen permeabel. Eine bestimmte Einwirkung allein wird die Membran nicht beeinflussen. Zusammen mit einer anderen Einwirkung kann sie aber die Membran in den anderen Zustand irreversibel überführen. Vielleicht findet man in dieser Richtung einige Fingerzeige zur Deutung der Eigenschaften der „synaptischen Membranen"**.

East Pittsburgh, Pa., Research Department Westinghouse Electric and Manufacturing Co., September 1929.

---

* Vgl. N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **51**, 571, 1928.

** W. M. Bayliss, Principles of General Physiology. Fourth Edition, S. 141, 474, 488. Longmans, Green and Co. 1927.

Theorie der intermittierenden Wirkung und ultrarotes Bandenspektrum.

Von **Kulesh Ch. Kar** und **Baidyanath Biswas**.

(Eingegangen am 23. September 1929.)

In einer Reihe früherer, in verschiedenen Zeitschriften veröffentlichter Arbeiten hat der eine von uns* mit einigen Mitarbeitern gezeigt, daß seine Theorie der intermittierenden Wirkung eine sehr einfache und logische Erklärung für verschiedene wichtige Probleme der modernen Physik liefert. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der weiteren Anwendung dieser Theorie auf den anharmonischen Oszillator und gelangt so zu der wohlbekannten Formel** für das ultrarote Bandenspektrum.

Die Differentialgleichung für eine anharmonische Bewegung lautet

$$\ddot{x} + \lambda^2 x + \alpha x^2 = 0. \tag{1}$$

Für $\alpha = 0$ wird aus Gleichung (1)

$$\ddot{x} + \lambda^2 x = 0. \tag{2}$$

Wird dem durch (2) gegebenen einfachen harmonischen System zur Zeit $t = t'$ eine Geschwindigkeit $u_{t'}$ erteilt, so wird die Elongation zur Zeit $t = T$ gleich

$$x_T = \frac{u_{t'}}{\lambda} \cdot \sin \lambda (T - t') \tag{3}$$

sein. Daraus ergibt sich durch Differentiation und Quadrieren für die kinetische Energie zur Zeit T

$$\tfrac{1}{2} \dot{x}_T^2 = \tfrac{1}{2} u_{t'}^2 \cdot \cos^2 \lambda (T - t'). \tag{4}$$

Werden dem gegebenen harmonischen System nach jedem Intervall τ, wo $\lambda \tau = 2\pi$ ist, gleiche Energien $\frac{1}{2} u^2$ sukzessive mitgeteilt, so beträgt die kinetische Energie nach n Intervallen, d. h. bei $T = (n + e)\tau$,

$$\tfrac{1}{2} \dot{x}_T^2 = \tfrac{1}{2} u^2 [\cos^2 \lambda (n + e)\tau + \cos^2 \lambda (n - 1 + e)\tau + \cdots n \text{ Glieder}] \tag{5}$$

oder

$$\tfrac{1}{2} \dot{x}_T^2 = \tfrac{1}{2} u^2 n \cos^2 \lambda t \tag{6}$$

mit $e\tau = t$.

---

* K. C. Kar, Phys. ZS. **24**, 63, 1923; Phys. Rev. **21**, 695, 1923; K. C. Kar und M. Ghosh, Phys. ZS. **29**, 143, 1928; M. Ghosh, Phys. ZS. **30**, 160, 1929; K. C. Kar und R. C. Mazumdar, ZS. f. Phys. **55**, 546, 1929; K. C. Kar, ZS. f. Phys. (im Druck).

** M. Born und W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **10**, 137, 1922. Vgl. auch „The Quantum Theory of the Atom" von G. Birtwistle, Camb. Univ. 1926, oder Atombau von Sommerfeld.

Entsprechend erhalten wir für die potentielle Energie des Systems zur selben Zeit

$$\tfrac{1}{2}\lambda^2 x_T^2 = \tfrac{1}{2} u^2 n \sin^2 \lambda t. \tag{7}$$

Somit beträgt die gesamte Energie nach n Intervallen

$$E_n = \tfrac{1}{2} u^2 n. \tag{8}$$

Ist die jedesmal aufgenommene Energie gleich $h\nu\,(= \frac{1}{2}u^2)$, so gilt

$$E_n = n h \nu. \tag{9}$$

Für die anharmonische Kraft haben wir nach (3)

$$\alpha x_T^3 = \frac{\alpha u_{t'}^3}{\lambda^2} \sin^2 \lambda (T - t'). \tag{10}$$

Damit wird aus (1)

$$\ddot{x} + \lambda^2 x = f, \tag{11}$$

wo

$$f_t = -\frac{\alpha u_{t'}^3}{\lambda^2} \sin^2 \lambda (T - t') \tag{12}$$

ist. Da nun die anharmonische Kraft kontinuierlich von t' bis t wirkt, ergibt sich aus (11) [vgl. die Gleichungen (3) und (4)]

$$\left.\begin{aligned} x_t &= \int_{t'}^{t} \frac{f\,dT}{\lambda} \sin \lambda (t - T) \\ &= -\frac{\alpha u_{t'}^3}{\lambda^3} \int_{t'}^{t} \sin^2 \lambda (T - t') \sin \lambda (t - T)\, dT \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

und

$$\dot{x}_t = -\frac{\alpha u_{t'}^3}{\lambda^2} \int_{t'}^{t} \sin^2 \lambda (T - t') \cos \lambda (t - T)\, dT. \tag{14}$$

Durch Integration ergibt sich aus (13) und (14)

$$x_t = -\frac{\alpha u_{t'}^3}{2\lambda^4} \left[1 - \frac{4}{3} \cos \lambda (t - t') + \frac{1}{3} \cos 2\lambda (t - t')\right] \tag{15}$$

und

$$\dot{x}_t = -\frac{\alpha u_{t'}^3}{\lambda^3} \left[\frac{2}{3} \sin \lambda (t - t') - \frac{1}{3} \sin 2\lambda (t - t')\right]. \tag{16}$$

Es möge betont werden, daß die Gleichungen (15) und (16) die anharmonische Verschiebung und Geschwindigkeit zur Zeit t liefern, wenn die Energie $\frac{1}{2}u_{t'}^3$ dem System zur Zeit t' zugeführt wird.

Wenn nun eine Reihe gleicher Energiebeträge $\frac{1}{2}u^2$ in regelmäßigen Zeitabständen τ, wo $\lambda\tau = 2\pi$ ist, aufgenommen werden, so haben wir

für die anharmonische Verschiebung und Geschwindigkeit zur Zeit $t = (n + e)\tau$ [vgl. die Gleichungen (5) und (7)]

$$x_t = -\frac{\alpha u^2 n}{2\lambda^4}\left(1 - \frac{4}{3}\cos\lambda T + \frac{1}{3}\cos 2\lambda T\right) \tag{17}$$

und

$$\dot{x}_t = -\frac{\alpha u^2 n}{\lambda^3}\left(\frac{2}{3}\sin\lambda T - \frac{1}{3}\sin 2\lambda T\right), \tag{18}$$

wo $e\tau = T$ ist.

Wählen wir nun wieder $\frac{1}{2}u^2 = h\nu$, wo $2\pi\nu = \lambda$ ist, so ergibt sich für die anharmonische potentielle und kinetische Energie

$$-\frac{1}{2}\lambda^2 x^2 = -\frac{1}{8}\frac{\alpha^2 h^2 n^2}{\pi^2 . \lambda^4}\left(1 - \frac{4}{3}\cos\lambda T + \frac{1}{3}\cos 2\lambda T\right)^2 \tag{19}$$

und

$$\frac{1}{2}\dot{x}_t^2 = \frac{1}{2}\frac{\alpha^2 h^2 n^2}{\pi^2 \lambda^4}\left(\frac{2}{3}\sin\lambda T - \frac{1}{3}\sin 2\lambda T\right)^2. \tag{20}$$

Die mittlere potentielle bzw. kinetische Energie ist dann gegeben durch

$$\overline{W}_{\text{pot}} = -\frac{1}{8}\frac{\alpha^2 h^2 n^2}{\pi^2 \lambda^4}\left(1 + \frac{16}{18} + \frac{1}{18}\right) = -\frac{35}{16}\cdot\frac{1}{9}\cdot\frac{\alpha^2 h^2 n^2}{\pi^2 \lambda^4}. \tag{21}$$

bzw.

$$\overline{W}_{\text{kin}} = \frac{1}{2}\frac{\alpha^2 h^2 n^2}{\pi^2 \lambda^4}\left(\frac{4}{18} + \frac{1}{18}\right) = \frac{5}{4}\cdot\frac{1}{9}\cdot\frac{\alpha^2 h^2 n^2}{\pi^2 \lambda^4}. \tag{22}$$

Daher beträgt die anharmonische Energie nach n Intervallen

$$W = -\frac{15}{16}\cdot\frac{1}{9}\frac{\alpha^2 h^2 n^2}{\pi^2 \lambda^4} \tag{23}$$

und die Gesamtenergie des anharmonischen Oszillators [vgl. die Gleichungen (9) und (23)]

$$W = nh\nu - \frac{15}{16}\cdot\frac{1}{9}\frac{\alpha^2 h^2 n^2}{\pi^2 \lambda^4}. \tag{24}$$

Dies ist die bekannte Formel für das ultrarote Bandenspektrum.

Calcutta, Physical Laboratory, Presidency College, September 1929.

Bemerkungen zum sogenannten „Barometereffekt" der Höhenstrahlung.

Von **W. Kaufmann** * in Königsberg i. Pr.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Dezember 1929.)

Die exakte Beantwortung der Frage, ob der Barometereffekt restlos als eine durch die Massenänderung der durchstrahlten Luft hervorgerufene Absorptionsänderung deutbar ist, oder ob noch andere mit den meteorologischen Vorgängen in Zusammenhang stehende Ursachen mitspielen, ist nur möglich, wenn die Abhängigkeiten der beobachteten Ionisationen von der Meereshöhe einerseits, vom Barometerstand und den sonstigen meteorologischen Faktoren (Luftfeuchtigkeit, Niederschläge u. a.) andererseits mit ein und demselben gegen lokale Ionisationsursachen ausreichend geschützten Apparat ausgeführt werden.

Wie von den Herren Myssowsky und Tuwim** zuerst nachgewiesen, zeigt die im wesentlichen auf Höhenstrahlung zurückzuführende Ionisation in einem luftdicht verschlossenen Gefäß neben den sonstigen Intensitätsschwankungen unbekannter Ursache einen deutlichen Einfluß des Barometerstandes. Ordnet man die mit Rücksicht auf jahreszeitliche Einflüsse über einen genügend großen Zeitraum zu erstreckenden Beobachtungen so, daß man die zu bestimmten Barometerstandsintervallen Δb gehörigen Werte zu Mitteln zusammenfaßt, so ordnen diese sich mit mehr oder weniger Streuung längs einer mit wachsendem b fallenden Geraden. Es ist also die Ionisation J in ihrer Abhängigkeit von b in erster Annäherung durch eine lineare Beziehung

$$J = J_0 - \left(\frac{\partial J}{\partial b}\right) \cdot (b - b_0) \tag{1}$$

ausdrückbar. Hierbei ist J_0 der zum örtlichen Jahresmittel b_0 des Barometerstandes gehörige mittlere Ionisationswert.

Erst umfangreicheres Material läßt entscheiden, ob J_0 und $(\partial J/\partial b)$ tatsächlich bloß vom Orte abhängige Konstanten, oder aber zeitlichen

* Die hier mitgeteilten Betrachtungen waren bereits im März d. J. abgeschlossen und wurden im Juni gelegentlich einer Zusammenkunft von Königsberger und Danziger Physikern vorgetragen. Ich habe mit der Drucklegung bis jetzt gewartet, damit die an sie anknüpfenden Beobachtungen von Herrn Steinke in möglichst engem Anschluß erscheinen können. Herr Steinke beabsichtigt, seine Registrierungen, die im Januar 1929 bogonnen haben, bis zum Jahresschluß fortzusetzen. Die inzwischen erschienene Literatur ist nach Möglichkeit noch berücksichtigt worden.

** L. Myssowsky und L. Tuwim, ZS. f. Phys. **36**, 615, 1926.

Änderungen periodischer und nicht periodischer Art unterworfen sind. Bezüglich J_0 genüge der Hinweis auf die von Corlin* statistisch ermittelten „Schwankungen zweiter Art", auf die unverkennbare tageszeitliche, auf die neuerdings wieder deutlicher hervortretende sternzeitliche Periode von J_0 und endlich auf den jahreszeitlichen Gang des Tagesmittels von J_0 in den Beobachtungen von Hoffmann und Lindholm**. Alle diese Änderungen können nur durch geeignete Auswahl aus einer sehr großen Zahl zu vergleichender Werte eliminiert werden.

Es seien nun Beobachtungen der geschilderten Art für mehrere Orte mit verschiedener Meereshöhe, also verschiedenem b_0, ausgeführt und somit die beiden Größen J_0 und $(\partial J/\partial b)_{b_0 = \text{const}}$ in ihrer Abhängigkeit von b_0 für eine endliche Anzahl von Werten dieses Arguments bestimmt.

Dann entsteht die Frage: Sind für einen gegebenen Beobachtungsort die beiden Differentialquotienten

$$\left(\frac{\partial J_0}{\partial b_0}\right) = \eta = \text{„Höheneffekt" (H. E.)} \tag{2}$$

und

$$\left(\frac{\partial J}{\partial b}\right)_{b_0} = \beta = \text{„Barometereffekt" (B. E.)} \tag{3}$$

einander gleich, wie zunächst zu erwarten, wenn man den B. E. als einen reinen Effekt der Absorption ansieht, oder sind sie ungleich und bestehen Abhängigkeiten zwischen β und irgendwelchen äußeren Umständen, wie Luftfeuchtigkeit, Niederschlag, Tages- und Jahreszeit, Temperatur, Apparatkonstanten?

Das bisher vorliegende ältere Beobachtungsmaterial ist zur Beantwortung dieser Fragen zum Teil ungeeignet, zum Teil nicht umfangreich genug und hat dadurch leider zu fruchtlosen Meinungskämpfen verschiedener Autoren geführt***.

Ein Haupteinwand gegen die Verwertung des bisherigen Materials ergibt sich daraus, daß die rechnerisch verglichenen Bestimmungen von η und β zum Teil mit verschieden beschaffenen Apparaten gemacht waren, durch welche die ja zweifellos stark inhomogene Strahlung auch in ganz verschiedener Weise filtriert wurde. Dadurch wurden aber die Resultate völlig unvergleichbar, da eine rechnerische Korrektur der Filterung auf

---

* A. Corlin, ZS. f. Phys. **50**, 208, 1928.

** G. Hoffmann und F. Lindholm, Gerlands Beitr. z. Geophysik **20**, 12, 1928; F. Lindholm, ebenda 1929 (im Druck).

*** E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 687, 1928; W. Kolhörster, ebenda **44**, 754, 1927; **51**, 899, 1928.

unsicheren Füßen steht, solange die qualitative Zusammensetzung der Strahlung und der selektive Einfluß der Apparate nicht genauer bekannt sind, als bis jetzt der Fall*. Mit demselben Apparat ausgeführte Messungen beider Koeffizienten liegen zwar bereits vor (Hoffmann und Lindholm**, Steinke***), doch sind auch diese für sichere Schlüsse noch nicht völlig ausreichend (siehe auch die demnächst erscheinende Arbeit von Steinke). Man kann also bisher höchstens sagen, daß η und β von gleicher Größenordnung sind.

Daß beide Koeffizienten theoretisch gleich sein müssen, läßt sich durchaus nicht einmal dann a priori behaupten, wenn man es mit reiner Höhenstrahlung zu tun hat, denn mit schwankendem b ändert sich nicht bloß die Masse, sondern meist auch die qualitative Zusammensetzung der Atmosphäre (im allgemeinen z. B. mit fallendem b zunehmender Gehalt an Wasserdampf und an radioaktiven Bestandteilen). Da nun die Schwächung der Strahlen in der Atmosphäre sowie ihre Umwandlung in weichere Streustrahlung (Comptonstreuung) oder in Elektronenstrahlung****, † nicht nur von der Masse, sondern auch von der Ordnungszahl Z der durchstrahlten Materieteilchen abhängig sind, so ist durch das kleine Z des im Wasserdampf enthaltenen Wasserstoffs schon eine mögliche Ursache für eine Verschiedenheit von η und β gegeben††. Eine weitere Ursache für Änderungen von β und J_0 liegt in dem bisher offenbar zu Unrecht stark vernachlässigten Einfluß wechselnder radioaktiver Beimengungen in der Luft, gegen den nicht alle Beobachter ihre Apparate genügend geschützt haben. Zwar die von unten kommende „Bodenstrahlung" und die „Gebäudestrahlung" oder sonstige „Umgebungsstrahlung" sind wohl entweder genügend abgeschirmt oder mit mehr

---

* Kurz vor Abschluß des Manuskripts ist eine Arbeit von Stoner erschienen [Phil. Mag. (7) **7**, 841, 1929), in welcher die Frage nach den bei der Messung inhomogener Strahlungen zu beachtenden Versuchsbedingungen eingehend erörtert wird.

** Siehe Fußnote ** auf voriger Seite.

*** Siehe Fußnote *** auf voriger Seite.

**** W. Bothe und W. Kolhörster, Naturwissensch. **17**, 271, 1929.

† D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **54**, 686, 1929.

†† Lindholm (s. Fußnote ** auf voriger Seite) hat neuerdings die Vermutung ausgesprochen, daß auch die Art der Temperaturschichtung der Luft von Einfluß sein könne. Eine einfache theoretische Betrachtung zeigt, daß auch bei Hinzukommen beliebig vieler Streuprozesse für eine γ-Strahlung die Schichtung einflußlos ist, solange der Apparat als unendlich klein gegen ein merklich streuendes Volumenelement zu betrachten ist. Für eine Elektronenstrahlung dagegen kann wegen des ganz anders gestalteten Schwächungsgesetzes dieser ein solcher Einfluß sehr wohl möglich sein.

oder weniger großer Unsicherheit in Abzug gebracht, der Einfluß der in der Luft verteilten Emanation und ihrer γ-strahlenden Umwandlungsprodukte (Ra-C) und (Th-C) ist nach bisheriger Kenntnis als äußerst geringfügig anzusehen. Um so mehr vermag aber die beträchtliche Aktivität frisch fallender oder gefallener Niederschläge*, namentlich des Schnees, zu wirken. Zur Abschirmung der hiervon herrührenden γ-Strahlung bislang bekannter Art auf weniger als 1 % ist ein Bleipanzer von etwa 10 cm nötig. Hinter einem solchen Panzer ist der B. E. bisher nur von Hoffmann und Lindholm** beobachtet worden, wobei der letztere doch noch unregelmäßige Änderungen von β beobachtet hat (siehe auch die Arbeit von Steinke).

Zur exakten Beantwortung unserer Grundfrage, ob nämlich wenigstens in gewissen „Normalfällen“

$$\eta = \beta$$

ist, ergibt sich nunmehr folgendes Programm:

Mit einem zu exakten Messungen geeigneten, sonst beliebigen transportablen Apparat werden Bestimmungen von J_0 an drei Orten verschiedener Meereshöhe, also verschiedenen b_0 gemacht. An mindestens einem der Orte wird auch β für ein möglichst großes Intervall von b und über ein möglichst großes Zeitintervall (zwecks Aussonderung der sekundären Einflüsse) gemacht. Wünschenswert ist ferner die Durchführung der Versuchsreihen für verschiedene Panzerungen des Apparates. Tage mit starken Niederschlägen (namentlich Schneefälle) sind besonders zu behandeln.

Es seien nun für einen gegebenen Panzerungszustand J_{01}, J_{02}, J_{03} die zu den mittleren Barometerständen b_{01}, b_{02}, b_{03} gehörigen mittleren Ionisationswerte an den drei Orten. Ferner sei, etwa für den Punkt 1, auch β durch genügend ausgedehnte Meßreihen bestimmt.

Fig. 1 gibt schematisch eine graphische Darstellung der zu erwartenden Resultate. Unsere Frage läuft also darauf hinaus, ob die durch einen der Punkte, z. B. durch den Punkt 1 mit dem Neigungstangens β, gezogene Gerade mit der durch den gleichen Punkt gehenden Tangente an die Kurve

$$J_0 = f(b_0) \qquad (4)$$

* Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys., 10. Aufl., IV, S. 1445. Auf Niederschlagseinflüsse bei Höhenstrahlungsmessungen hat Kolhörster schon im Jahre 1921 (ZS. f. Phys. **11**, 379, 1922) hingewiesen; die späteren Beobachter des Barometereffekts und sonstiger zeitlicher Änderungen haben dies offenbar nicht berücksichtigt.

** Siehe Fußnote ** auf S. 574.

zusammenfällt oder nicht. Die Kurve ist zwar nur rein empirisch durch die drei Beobachtungspunkte gegeben, die bisher insgesamt vorliegenden Beobachtungen lassen aber als sicher erscheinen, daß die Kurve mit stetiger, nach oben konkaver Krümmung beiderseits weiterverläuft. Ferner ergeben die Beobachtungen, daß bei Auftragung von

$$y = \log J_0 \tag{5}$$

an Stelle von J_0 als Ordinate die Krümmung für einen großen Teil der Kurve äußerst schwach ist. Betrachtet man also an Stelle der Kurve nach Gleichung (4) die folgende:

$$\log J = y = \varphi \cdot (b_0) \tag{6}$$

(Fig. 2), so läßt sich der Verlauf der y-Kurve aus den drei bekannten b_0-Punkten genügend genau mittels der beiden ersten Glieder der Taylorschen Reihe berechnen.

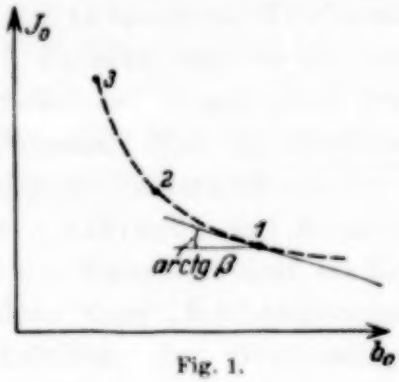


Fig. 1.

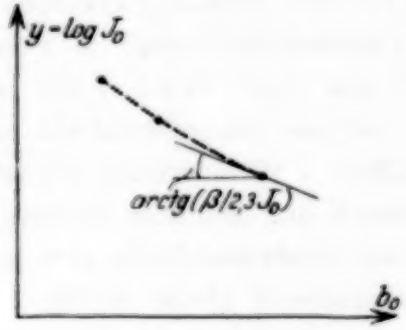


Fig. 2.

Es soll etwa die Tangente im Punkte 1, also

$$y_1' = \varphi'(b_{01}), \tag{7}$$

aus den drei y-Werten berechnet werden.

Es ist

$$(y_2 - y_1) = (b_2 - b_1)\, y_1' + \frac{(b_2 - b_1)^2}{2}\, y_1'', \tag{8}$$

$$(y_3 - y_1) = (b_3 - b_1)\, y_1' + \frac{(b_3 - b_1)^2}{2}\, y_1'', \tag{9}$$

woraus

$$y_1' = \frac{(y_2 - y_1)(b_3 - b_1)}{(b_2 - b_1)(b_3 - b_2)} - \frac{(y_3 - y_1)(b_2 - b_1)}{(b_3 - b_1)(b_3 - b_2)}. \tag{10}$$

Gleichung (10) stellt offenbar eine rechnerische Extrapolation des Kurvenverlaufs für das Ende und jenseits des Endes des Beobachtungsintervalls dar. Eine Interpolation etwa für den Punkt (2) ergibt:

$$y_2' = \frac{(y_1 - y_2)(b_3 - b_2)}{(b_1 - b_2)(b_3 - b_1)} - \frac{(y_3 - y_2)(b_2 - b_1)}{(b_3 - b_2)(b_3 - b_1)}. \tag{11}$$

Die so errechneten y' sind mit den beobachteten

$$\frac{d(\log J_0)}{db_0} = \frac{\beta}{(2,3 \cdot J_0)} \tag{12}$$

zu vergleichen.

Herr Dr. Steinke hat es, wie bereits eingangs erwähnt, freundlichst übernommen, sein bisheriges Beobachtungsmaterial in Königsberg, Muottas-Muraigl und Davos unter Hinzuziehung neuer, über ein ganzes Jahr erstreckter Messungsreihen in Königsberg, sowie der Beobachtungen der Herren Hoffmann und Lindholm nach dem oben gegebenen Schema neu zu bearbeiten und wird in einer bald erscheinenden Arbeit darüber berichten.

Königsberg i. Pr., I. Physikal. Institut d. Univ., November 1929.

Zur Quantenmechanik der α-Strahlung.

Von **Theodor Sexl** in Wien.

(Eingegangen am 4. Dezember 1929.)

Einige Ausführungen der Herren R. d'E. Atkinson und F. G. Houtermans über eine Arbeit des Verfassers werden berichtigt.

Im folgenden möge es gestattet sein, einige Ausführungen der Herren R. d'E. Atkinson und F. G. Houtermans* über eine Arbeit des Verfassers** zu berichtigen.

1. Atkinson und Houtermans behaupten (l. c., S. 485, Fußnote; l. c., S. 487, Fußnote), daß bei der vom Verfasser erfolgten Durchrechung des α-Zerfalles auf Grund eines Vorschlages von v. Laue durch die Wahl des Potentials Null im Kerninnern „die Grenzbedingung an der Unstetigkeitsstelle verletzt und der Vorfaktor im Ausdruck für λ verfälscht wird". Atkinson und Houtermans glauben nämlich, daß durch die Wahl des Potentials Null im Kerninnern, was gleichbedeutend mit der Annahme eines „Brechungsexponenten" 1 ist, zu wenig Konstanten für die Erfüllung der Grenzbedingungen an der Unstetigkeitsstelle des Potentials vorhanden seien. Daß dies nicht der Fall ist, sieht man wie folgt ein:

Der Potentialverlauf wurde in der Weise linear (wohl zu beachten!) schematisiert, daß das Coulombsche Abstoßungspotential bis zu einem Grenzwerte x_0 seine Gültigkeit behalten sollte und innerhalb x_0 durch einen konstanten Wert, der gleich Null angenommen wurde, ersetzt werden sollte. Dann sind die beiden Differentialgleichungen zu erfüllen:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \left(1 - \frac{k}{x}\right) y = 0 \qquad \text{für } x > x_0, \tag{1}$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} + y = 0 \qquad \text{für } x < x_0, \tag{2}$$

wobei k eine bestimmte Konstante bedeutet. An der Übergangsstelle $x = x_0$ müssen nun die Lösungen der beiden Differentialgleichungen

* R. d'E. Atkinson und F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **58**, 478, 1929.
** Th. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 62, 1929.

samt ihren Differentialquotienten stetig ineinander übergehen, was zwei Bedingungen ergibt und zwei verfügbare Konstanten erfordert. Die Lösung im Außengebiet $x > x_0$ wurde durch die Forderung, daß im Unendlichen eine reine weglaufende Welle e^{-ix} vorhanden sei, normiert und wurde l. c., S. 65, mit y_a bezeichnet. Im Innenraum $x < x_0$ wurde als Lösung angesetzt $y_i = A_- e^{-i(x-x_0)} + A_+ e^{i(x-x_0)}$ mit zwei verfügbaren Konstanten A_- und A_+.

Die beiden Grenzbedingungen für $x = x_0$ liefern nun

$$y_i(x_0) \equiv A_- + A_+ = y_a(x_0), \tag{3}$$

$$\left(\frac{dy_i}{dx}\right)_{x_0} \equiv i(-A_- + A_+) = \left(\frac{dy_a}{dx}\right)_{x_0}. \tag{4}$$

Da nun $y_a(x_0)$ durch die Normierung im Unendlichen keine verfügbare Konstante mehr enthält, liefern die beiden Gleichungen (3) und (4) gerade zwei Bedingungsgleichungen zur Bestimmung von A_- und A_+.

2. Ferner meinen Atkinson und Houtermans, daß die Bedingung der Erhaltung der Teilchenzahl eine dritte Bedingungsgleichung darstellt, wozu eine dritte Konstante (ein von Null verschiedenes Potential U_0 im Kerninnern) erforderlich sei. Daß dies nicht der Fall ist, sieht man wie folgt ein:

Berechnet man aus (3) und (4) A_- und A_+, so erhält man

$$|A_-|^2 - |A_+|^2 = -\frac{i}{2}\left(y_a \frac{d\bar{y}_a}{dx} - \bar{y}_a \frac{dy_a}{dx}\right)_{x_0},$$

was bei Einsetzung der Werte von y_a und $\bar{y}_a$ für $x = x_0$ den Wert 1 ergibt, wie es sein muß, da der Strom im Unendlichen auf den Wert $2i$ normiert wurde und für $x = 0$ den Wert $2i(|A_-|^2 - |A_+|^2)$ annimmt. Und dies ist wohl verständlich, denn der Ausdruck für den Teilchenstrom $y_a \frac{d\bar{y}_a}{dx} - \bar{y}_a \frac{dy_a}{dx}$ ist nichts anderes als die Wronskische Determinante der Differentialgleichung (1), und diese hat bekanntlich für alle x einen konstanten Wert, der durch Auswahl einer geeigneten Lösung für $x = \infty$ zu $2i$ normiert wurde. Die Bedingung der Erhaltung der Teilchenzahl stellt also keine neue Bedingung dar, sondern ist von selbst erfüllt.

3. Stellt man sich nun einmal probeweise auf den Standpunkt von Atkinson und Houtermans, so muß man annehmen, daß das Potential

im Kerninnern nicht Null ist, sondern einen konstanten Wert U_0 annimmt. Dann ändert sich die Differentialgleichung (2) in

$$\frac{d^2y}{dx^2} + y \cdot n^2 = 0 \quad \text{für } x < x_0,$$

während (1) ungeändert bleibt. Es tritt also bloß der „Brechungsexponent“ $n^2 = \frac{E - U_0}{E}$ auf, und die Lösung im Innern lautet jetzt

$$y_i = A_- e^{-in(x-x_0)} + A_+ e^{-in(x-x_0)}.$$

Verfolgt man nun diesen Einfluß weiter im Rechnungsgang, so erhält man als Schlußresultat, daß sich die Zerfallskonstante λ mit $1/n$ multipliziert:

$$\lambda' = \lambda \sqrt{\frac{E}{E - U_0}} = \lambda'(U_0, x_0),$$

wobei λ' die neue Zerfallskonstante bedeuten soll und jetzt eine Funktion von U_0 und x_0 wird. Während aus der früheren Formel für die Zerfallskonstante bei experimentell gegebener Geschwindigkeit des α-Teilchens und experimentell gegebener Zerfallskonstante der Parameter x_0 („Kernradius“) berechnet werden konnte, ist dies jetzt nur durch eine Annahme über U_0 möglich.

Die einfachste Annahme ist $U_0 = 0$, was physikalisch gesprochen bedeutet, daß das Teilchen im Kerninnern als „frei“ betrachtet wird. Daher wurde, um den Faktor U_0 nicht überflüssigerweise mitschleppen zu müssen, bei der Wiedergabe der Rechnungen von allem Anfang an (l. c., S. 63) $U_0 = 0$ gesetzt.

4. Im übrigen muß man große Bedenken gegen die Ansicht von Atkinson und Houtermans hegen, daß die Einführung ihres „Brechungsexponenten“ selbst bei der Behandlung des Problems nach der „Methode der komplexen Eigenwerte“ etwas Wesentliches sei. Denn der Gamowsche Umweg über den Erhaltungssatz zur leichteren Berechnung der Zerfallskonstante kann vermieden werden*. Man muß eben die Grenzbedingungen für die Unstetigkeitsstelle des Potentials ansetzen, was zwei Gleichungen mit den zwei verfügbaren Konstanten C und λ ergibt, und durch diese Gleichungen allein ist λ schon völlig bestimmt. Der Erhaltungssatz muß dann von selbst erfüllt sein. Doch müßte, um diesen Weg beschreiten zu können, vorerst die Theorie der Differentialgleichung (1) über die

* Vgl. hierzu für den Fall einer rechteckigen Potentialschwelle J. Kudar, ZS. f. Phys. **53**, 95, 1929 (eindimensional); ebenda, S. 134, 1929 (dreidimensional).

Arbeit des Verfassers* hinaus entwickelt werden. Denn l. c. wurde, was auch für die damaligen Zwecke vollkommen ausreichend war, bei der Behandlung der Differentialgleichung (1) angenommen, daß die Variable x längs der reellen Achse ins Unendliche geht. Zur strengen Berechnung der Zerfallskonstante nach der Methode der komplexen Eigenwerte benötigt man aber auch die Kenntnis des asymptotischen Verhaltens der Integrale von (1), wenn die Variable x irgendwie in der komplexen Ebene ins Unendliche geht. Diese strenge Berechnung wird hier in Wien in Angriff genommen werden.

Universität Wien, Institut für theoretische Physik.

* Th. Sexl, ZS. f. Phys. 56, 72, 1929.

Direkte Messung der Form und Breite ultraroter Spektrallinien.

Von **Herbert Becker** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Dezember 1929.)

Es wurde die Absorptionslinie 3 des Chlorwasserstoffs auf der kurzwelligen Seite der Oberschwingung der Rotationsschwingungsbande — bei 1,7465 μ — bei 3, 5, 7, 9 und 11 Atmosphären Überdruck untersucht und die Apparatur und die Erzeugung des hohen Druckes beschrieben. Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten K_ν ergab sich zu $\frac{K_\nu^{Max}}{1+\left[\frac{2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu}\right]^2}$, die Breite $\Delta\nu$, also der Abstand der Punkte halben Maximalwertes, wurde zu 8,65, 14,0, 17,1, 21,75 und 25,1 Å bestimmt. Die gemessene Linienbreite wurde aus der Überlagerung der Stoßdämpfung und des Kopplungseffektes erklärt, so daß sich eine reine Lorentzbreite von 1,87 Å-Dichte als wahrscheinlich ergab, also ein wirksamer Moleküldurchmesser von 10,7 Å. Weiter ergab sich kein Einfluß eines intramolekularen Starkeffektes, eine Abnahme der Linienintensität $\alpha = \int_0^\infty K_\nu d\nu$ mit steigendem Druck, sowie die Andeutung einer Linie, die von einem dritten Chlorisotop mit der Kernmasse 39 herrührt.

Die Frage nach der Form der Spektrallinien wird von der Theorie in mehrfacher Weise beantwortet, da verschiedene Ursachen eine endliche Linienbreite bedingen. Die wichtigsten sind: Dopplereffekt*, Lorentzsche Stoßverbreiterung**, Strahlungsdämpfung***, ein Kopplungseffekt artgleicher Moleküle**** und ein intramolekularer Starkeffekt†.

Diese Einflüsse einzeln nachzuweisen und mit der Theorie zu vergleichen, stößt nun aber auf Schwierigkeiten, da sich im allgemeinen mehrere Effekte überlagern und gegenseitig verwischen. Es kommt darauf an, durch geeignete Bedingungen einen Effekt so stark zu machen, daß die anderen dagegen zu vernachlässigen sind.

Als einfachstes Mittel bietet sich die Wahl eines passenden Spektralbereiches dar. Betrachtet man bei den einzelnen Effekten die Abhängig-

---

* Lord Rayleigh, Phil. Mag. **27**, 298, 1889.
** H. A. Lorentz, Proc. Amsterd. **8**, 591, 1906.
*** W. C. Mandersloot, Jahrb. d. Radioakt. **13**, 1, 1916.
**** J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **34**, 722, 1925; L. Mensing, Diss. Hamb. 1925.
† J. Holtsmark, Ann. d. Phys. **58**, 577, 1919.

keit der bei allen spektroskopischen Untersuchungen wichtigen Größe $\left|\frac{\Delta\nu}{\nu}\right| = \left|\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right|$ von der Wellenlänge, so erhält man:

Strahlungsdämpfung * . . .	$\sim 1/\lambda$
Dopplereffekt **	konstant
Starkeffekt ***	$\sim \lambda$
Stoßverbreiterung **** . .	$\sim \lambda$
Kopplungseffekt †.	$\sim \lambda^2$

Bei Atomspektren pflegen unter normalen Bedingungen von den ersten vier Faktoren stets mehrere gleichzeitig in Betracht zu kommen, so daß trotz bester Auflösung sich nichts über die von den einzelnen Effekten hervorgerufene Linienform aussagen läßt. Insbesondere läßt sich nur unter ganz besonderen Versuchsbedingungen †† entscheiden, ob der Lorentzeffekt oder der Starkeffekt, der theoretisch am wenigsten gesichert ist und wie die Stoßdämpfung linear mit der Gasdichte wächst, den wesentlichen Beitrag zur Linienbreite liefert.

Im Ultrarot dagegen, bei den Rotations- und Rotationsschwingungsspektren, liegen die Verhältnisse viel günstiger. Die ersten beiden Effekte werden verschwindend klein, und für den Starkeffekt hat man ein Kriterium, das ihn von der Stoßdämpfung zu trennen gestattet: der Starkeffekt ist nämlich der dritten Potenz der Rotationsquantenzahl umgekehrt proportional †††, so daß bei Beobachtung einer Rotationsschwingungsbande die mittleren Linien stärker verbreitert sein müßten als die äußeren. Da dies nicht der Fall ist, so ist der Starkeffekt hier verschwindend klein. Es bleiben also nur noch Stoßdämpfung und Kopplungseffekt übrig.

Leider erlauben die im Ultrarot zur Verfügung stehenden Meßmethoden nicht die Anwendung genügender Dispersion, um die Linienform nun wirklich auszumessen. Man begnügte sich also damit, nur mittelbar auf die Linienform zu schließen. Man veränderte Druck, Schichtdicke oder gab Zusatzgase hinzu und verglich die auftretenden Änderungen der Durchlässigkeit mit den Folgerungen der Theorie ††††.

---

* W. C. Mandersloot, Jahrb. d. Radioakt. **13**, 10, 1916.
** Lord Rayleigh, Phil. Mag. **27**, 298, 1889.
*** J. Holtsmark, Ann. d. Phys. **58**, 577, 1919.
**** H. A. Lorentz, Proc. Amsterd. **8**, 591, 1906.
† J Holtsmark, ZS. f. Phys. **34**, 722, 1925; L. Mensing, Diss. Hamb. 1925.
†† W. Orthmann, Ann. d. Phys. **78**, 601, 1925.
††† G. Hettner, Phys. ZS. **27**, 787, 1926.
†††† E. von Bahr, Ann. d. Phys. **33**, 585, 1910; Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 673, 1913; G. Becker, ZS. f. Phys. **34**, 255, 1925; D. G. Bourgin, Phys. Rev. **29**, 794, 1927; W. Schütz, ZS. f. Phys. **45**, 30, 1927; H. W. Kussmann, ebenda **48**, 831, 1928.

Bei normalen Drucken ist also über die wahre Linienform nichts Sicheres auszusagen. Dagegen lassen sich bei passender Wahl der Drucke einzelne Effekte so vergrößern, daß sie genau untersucht werden können.

In vorliegender Arbeit gelang es nun, die durch Drucke bis zu 12 Atm. verbreiterten Absorptionslinien des Chlorwasserstoffs im Ultrarot mit Hilfe eines neuen, hochempfindlichen Radiometers wirklich auszumessen. Da es sich hier nur noch um Überlagerung der mit der Dichte linear steigenden Stoßdämpfung* und des Kopplungseffektes handelt, der mit der Wurzel aus der Dichte ansteigt**, so war der beobachtete Effekt leicht in seine Anteile zu zerlegen.

Die Schwierigkeiten der Arbeit lagen einmal im Mangel an Strahlungsenergie: die angewandte Dispersion war sehr groß und das benutzte optische Gitter nicht sehr lichtstark. Ein größeres Gitter stand leider nicht zur Verfügung. Und dann bereitete das Arbeiten mit Chlorwasserstoff unter hohem Druck und im flüssigen Zustand Schwierigkeiten, deren Überwindung sehr viel Zeit kostete. Die Stoßzahl konnte nämlich nicht einfach durch Zusatzgase erhöht werden, da sich sonst aus den gefundenen Linienbreiten nicht der optisch wirksame Durchmesser beider Molekülarten hätte errechnen lassen. Es mußte also das HCl selbst stark komprimiert werden***.

Die Apparatur. Als Strahlungsquelle diente eine 100 Watt-Kinolampe für 30 Volt. Sie wurde mit Akkumulatorenstrom betrieben, die Spannung mit einem Vorschaltwiderstand reguliert und dauernd mittels eines empfindlichen Voltmeters kontrolliert. Um störende Strahlung zu vermeiden, war die Lampe von einem Messingzylinder umgeben, der durch Wasser gekühlt wurde.

Die vier parallelen Glühspiralen der Lampe L (Fig. 1) wurden ganz spitzwinklig durch einen Hohlspiegel H_1 von 75 mm Brennweite und 55 mm Durchmesser über einen kleinen Planspiegel auf den Eingangsspalt S_1 des Spektrometers abgebildet. Die Struktur der Glühfäden verschwand dann nahezu vollständig.

Das Spektrometer war ein Gitterspektrometer in Autokollimation. Das Rutherfordsche Reflexionsgitter G hatte 680,97 Striche pro mm und eine Fläche von $42 \times 42\,\text{mm}^2$, der Spiegel H_2 eine Brennweite von 500 mm.

---

* H. A. Lorentz, Proc. Amsterd. **8**, 591, 1906.

** J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **34**, 722, 1925; L. Mensing, Diss. Hamb. 1925.

*** H. W. Kussmann, ZS. f. Phys. **48**, 831, 1928; Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914; Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, ebenda **71**, 204, 1923.

Ein Hohlspiegel H_3 von 200 mm Brennweite bildete den Austrittsspalt S_2 auf das Meßinstrument R, ein Radiometer, ab. Ein geschwärztes Blech zwischen den beiden Spalten schützte die zerlegte Strahlung vor Verunreinigung durch unzerlegtes Licht.

Da das Spektrometer gänzlich eingebaut wurde, mußte die Teiltrommel, die die Drehung des Gitters bewirkte, durch eine biegsame Welle aus Stahldrähten betätigt werden. Drehte man die Welle stets in einer Richtung, so hatte sie keinen toten Gang; es genügte also eine Teiltrommel an der Betätigungsstelle, da auf die absoluten Wellenlängen kein großer Wert gelegt wurde.

Es wurden zwei verschiedene Radiometer* benutzt. Das Radiometer, mit dem die Messungen mit 0,54 mm Spaltbreite gemacht wurden, hatte eine Empfindlichkeit von 6 m Ausschlag bei 1 m Skalenentfernung und

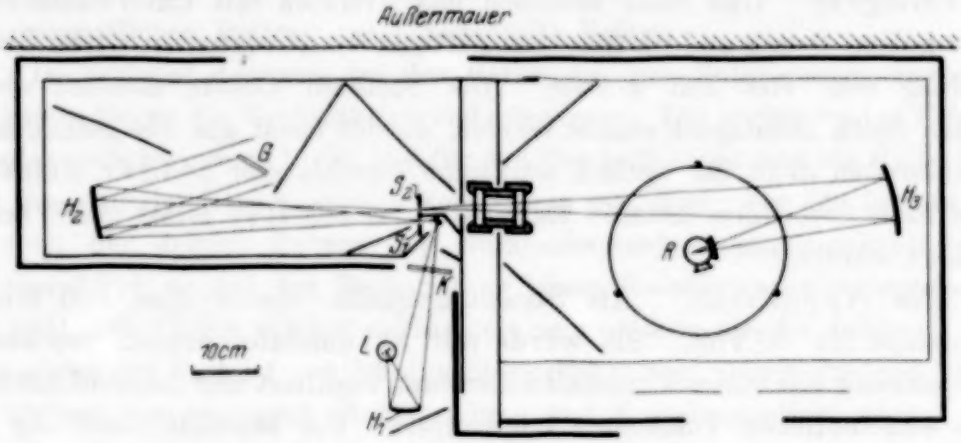


Fig. 1.

1 m Entfernung der Hefnerkerze; die halbe Schwingungsdauer betrug 9 sec. Es besaß für den Eintritt der Srahlung ein Quarzfenster und stand auf einer einfachen Juliusschen Aufhängung mit Wattedämpfung.

Zur Justierung wurde mittels eines vor das Gitter gestellten Spiegels der Austrittsspalt des Spektrometers beleuchtet und vor ihn ein Trog mit einer Lösung aus Mohrschem Salz zur Absorption des Ultrarots gebracht. Die Aufhängung wurde durch Stative festgehalten und das Instrument so lange vertikal und horizontal verschoben und gedreht, bis das Spaltbild durch den letzten Hohlspiegel und den Spiegel im Instrument auf dem Radiometerflügelchen parallaxenfrei abgebildet und gerade verdeckt wurde. Dazu war oft auch noch eine Verschiebung des Hohlspiegels im Radiometer in der Richtung seiner Achse mittels des hierfür vor-

* G. Hettner, ZS. f. Phys. **47**, 499, 1928.

handenen Triebes nötig. Dann wurde die Aufhängung freigegeben und durch Drehung der Fußschrauben das Instrument auf höchste Empfindlichkeit gebracht.

Bei Erschütterungen des Radiometers bilden sich leicht durch Pendeln des Flügelchens gegen das Häutchen elektrische Ladungen, die die Ruhelage vollständig instabil machen. Half kein Zuwarten, so mußte durch eine Bestrahlung mit einem Radiumpräparat die Ladung verteilt werden. Da durch das Quarzfenster der größte Teil der ionisierenden Wirkung verloren geht, erwies es sich als praktisch, gleich eine Spur radioaktiver Substanz im Instrument unterzubringen. In dem hier untersuchten Spektralgebiet konnte man auch das ursprüngliche Zellonhäutchen durch einen Glimmerstreifen ersetzen, der sich lange nicht so leicht auflädt wie Zellon.

Der Vorteil des Radiometers gegenüber dem Mikroradiometer liegt neben der höheren Empfindlichkeit vor allem in der starken Unempfindlichkeit gegenüber Erschütterungen, Temperaturdifferenzen und einem zeitlichen Gang der Zimmertemperatur. Bei genügendem Strahlungsschutz bleibt der Nullpunkt nahezu konstant, nach Erschütterungen steht das Instrument sofort ein und läßt zum Beispiel beim Justieren schon wenige Sekunden nach dem Berühren eine Messung des Ausschlages zu.

Bei den Messungen mit engem Spalt wurde ein Radiometer von 25 sec halber Schwingungsdauer benutzt. Seine Empfindlichkeit betrug rund 30 m. Da infolge der hohen Dämpfung die Umkehrpunkte nicht mehr klar zu erkennen waren, mußte mit einem Metronom nach Zeit abgelesen werden. Abgelesen wurde ballistisch: der Ausschlag und das halbe Hinauspendeln über den Nullpunkt bei der Rückkehr wurden summiert.

Der Gasinhalt der Radiometer macht ihre Empfindlichkeit etwas temperaturabhängig. Auch geben frisch gepumpte Instrumente noch immer etwas Gas ab. Deshalb wurde eine Kontrolle für die Empfindlichkeit dadurch geschaffen, daß ein Glühlämpchen in den Strahlengang vor das Radiometer gebracht und der durch eine bestimmte Stromstärke bewirkte Ausschlag von Zeit zu Zeit gemessen wurde.

Trotz der erschütterungsfreien Aufhängung und besten Schutzes gegen Fremdstrahlung und gegen Luftströmungen zeigte das Radiometer mit 25 sec Schwingungsdauer einen mittleren Fehler von 0,35 mm pro Ausschlag bei 1 m Skalenentfernung. Dagegen zeigte das Instrument, an einer anderen Stelle des Instituts aufgestellt, nur den Fehler von 0,09 mm, der der Brownschen Bewegung entspricht. Die unvermeidlichen Schwankungen bewirkten einen wahrscheinlichen Fehler von 6 % in der Durch-

lässigkeit, also im Meßresultat, das durch einen Ausschlag festgelegt wurde. Da 15 Einzelausschläge bestimmt wurden, ging der wahrscheinliche Fehler jedes Meßpunktes auf 1,5% zurück.

Die Schwankungen des Radiometers mit 9 sec Schwingungsdauer waren entsprechend der größeren Direktionskraft kleiner.

Die Ablesung des Radiometers geschah zur Vermeidung von Einstrahlungen subjektiv. Die Skale war eine von rückwärts durch eine 100 Watt-Soffittenlampe beleuchtete Mattglasskale. Da der Ablesespiegel des Radiometers nur 4 mm Durchmesser hat, so gab sie nur bis etwa 3 m Abstand genügende Helligkeit im Fernrohr, dessen Fehler durch die Aperturblende, als die der Spiegel wirkt, schon so merklich waren, daß das Bild verschwommen wurde.

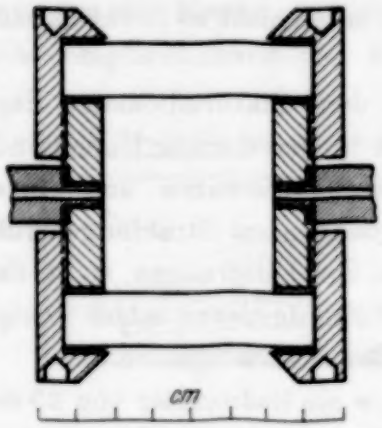


Fig. 2.

Um die bei nur einmaliger spektraler Zerlegung vorhandene Verunreinigung der Strahlung möglichst unwirksam zu machen, wurde zur Unterbrechung der Strahlung eine zwischen zwei Glasplatten eingeschlossene Wasserschicht von 2 mm Stärke benutzt. 2 mm Wasser lassen bei 1,75 μ etwa 10% der Strahlung durch, während unterhalb 1,3 μ nahezu alles durchgelassen wird*. Um die Reflexionsverluste der Verunreinigung beim Ziehen des Schirmes K angenähert zu kompensieren, war die der Strahlungsquelle zugekehrte Glasplatte so weit verlängert, daß sie auch bei aufgezogenem Schirm im Strahlengang blieb.

Das Absorptionsrohr war hinter dem zweiten Spektrometerspalt eingeschaltet. Es bestand (Fig. 2) aus einem Messingrohr von 50 mm Länge, 45 mm lichter Weite und 10 mm Wandstärke, das durch Glasplatten von 15 mm Dicke und 65 mm Durchmesser abgeschlossen war. Die Platten wurden durch starke Überwurfmuttern an das Rohr angepreßt und durch Bleiringe abgedichtet, in die vorher konzentrische Rillen eingedreht waren; dadurch wuchs die wirksame Rohrlänge auf 5,1 cm. Zwischen Glasplatte und Mutter lag ein nur sehr wenig elastischer Ring aus „Debusit", einem Automobilzylinderdichtungsmittel. Mit einer Wasserdruckpumpe wurde das Rohr bis 60 Atm. Überdruck geprüft. Um das Rohr bis zu diesem Druck dicht zu erhalten, war jedoch ein wieder-

* E. H. Collins, Phys. Rev. **26**, 771, 1925.

holtes Nachziehen der Überwurfmuttern nötig. Als das nach dem Einbau nicht mehr möglich war, sank der zulässige Druck mit der Zeit, doch blieb das Rohr bis zu dem höchsten bei der Messung wirklich vorkommenden Druck von 15 Atm. Ü. dicht.

Zur Füllung des Rohres mit HCl diente eine Kupferleitung (4 mm licht, 1 mm Wandstärke), die an den notwendigen Verbindungsstellen mit übergeschobenen Messinghülsen weich verlötet war. Es durfte jedoch das Zinn nie bis an den Rand der Rohre reichen, sonst wurde es vom HCl schwammig aufgetrieben und verstopfte die Leitung. Zur Verbindung mit dem Absorptionsrohr dienten stärkere Messinghülsen, die am Rohr mit einer Bleidichtung verschraubt waren.

Das HCl wurde durch Eintropfen chemisch reiner Salzsäure ($s = 1{,}19$) in chemisch reine Schwefelsäure ($s = 1{,}84$) hergestellt. Es passierte zwei Waschflaschen mit H_2SO_4, die so gegeneinander geschaltet waren, daß die Säure bei jeder Strömungsrichtung in den Flaschen blieb, trat durch ein Nadelventil in die Rohrleitung ein, durchströmte das Absorptionsrohr, das Ausfriergefäß und verließ die Leitung wieder durch ein Nadelventil, um ins Freie zu strömen. Die Rohrverbindungen vor dem ersten und hinter dem zweiten Nadelventil, die keinen hohen Druck auszuhalten hatten, geschahen durch Gummischläuche, die oftmals erneuert werden mußten und mit Glas oder Metall stets mit Picein verkittet wurden. Die Schliffe im Entwicklungsgefäß (Erlenmeyerkolben) und in den Waschflaschen waren mit P_2O_5 gedichtet, um Fettdämpfe zu vermeiden, deren Absorptionslinien stören könnten.

Der Eintropftrichter war 70 cm lang. Dann regulierte der entstehende Überdruck die Tropfgeschwindigkeit automatisch. Doch erwiesen sich getrennter Abschluß- und Regulierhahn als nötig. Der zum Strömen durch die enge Leitung notwendige Überdruck von etwa 60 mm Hg wurde durch ein U-förmiges Quecksilbermanometer gemessen, das gleichzeitig als Sicherheitsventil diente und sehr genau eingestellt werden mußte. Ein zu großer Überdruck hätte das Eintreten von HCl in das Tropfrohr und damit das Hinauswerfen der darin befindlichen Salzsäure zur Folge.

Zur Erzeugung des hohen Druckes wurde das HCl zuerst ausgefroren. Das Ausfriergefäß bestand aus einem Kupferrohr von 110 mm Länge, 25 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke, das oben und unten durch eingeschraubte und hart verlötete Kupferscheiben von 8 mm Stärke verschlossen war. Ein 8 mm weites Kupferrohr führte das HCl bis nahe zum Boden, während im Deckel das Ableitungsrohr eingelötet war. Außen am Gefäß war ein Konstantandraht angelötet, der mit dem Kupfer des

Gefäßes als Thermoelement diente. Durch Asbestpapier isoliert folgte dann eine Heizwicklung von etwa 25 Ω Widerstand, abermals Asbestpapier und als Abschluß ein Blechmantel.

Zum Ausfrieren wurde zuerst etwa 10 Minuten lang HCl durch die ganze Leitung ins Freie geleitet, um alle Luft zu verdrängen. Dann wurde das Ventil am Ende der Leitung geschlossen und dadurch die weitere Entwicklung von HCl gehemmt. Nun wurde das Ausfriergefäß durch Eintauchen in flüssige Luft gekühlt und das Abnehmen der Temperatur am Millivoltmeter kontrolliert. Bei etwa 0,0035 Volt, entsprechend einer Temperatur * von — 90° der äußeren Rohrwandung, fängt das HCl an, sich zu kondensieren. Die Entwicklung kommt wieder in Gang und man hat schon durch die Entwicklungsdauer eine Möglichkeit, die verflüssigte Menge und damit den später zu erzielenden Druck zu bestimmen. In 30 Minuten wurden etwa 4 Liter HCl verflüssigt, das ist etwa das 25fache des Apparaturvolumens.

Wichtig ist dabei eine genaue Temperaturkontrolle und -regulierung. Sinkt die Temperatur nämlich zu stark, so bildet sich festes HCl, das die Leitung verstopft und damit ein weiteres Strömen unmöglich macht. Das Auftauen bereitet insofern Schwierigkeiten, als gewöhnlich die festen HCl-Schichten erst dann schmelzen, wenn das flüssige HCl schon stark erwärmt ist und unter hohem Druck steht. Um Zerstörungen der Glasapparatur zu vermeiden, müssen dann beide Ventile geschlossen werden, und die Kondensation muß ganz von vorn beginnen. Man öffnet dann das Einströmventil in dem Moment wieder, in dem das angeschlossene Manometer gerade Atmosphärendruck angibt. Mittel zur Temperaturregulierung sind passend gewählte Asbestschichten, die Heizspirale und verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten infolge der Kondensationswärme. Die gegeneinander geschalteten Waschflaschen geben eine gute Kontrollmöglichkeit der Strömungsgeschwindigkeit und der Druckverhältnisse beim Ausfrieren.

Ist genug HCl verflüssigt, so wird die Entwicklung unterbrochen, beide Nadelventile geschlossen, die flüssige Luft entfernt und das mit der Erwärmung einsetzende Ansteigen des Druckes am Manometer beobachtet. Es empfiehlt sich, nicht unnötig weit über den gewünschten Druck hinauszugehen, da das Absorptionsgefäß undicht werden könnte. Ist der gewünschte Druck erreicht, so öffnet man das zweite Ventil ein wenig und läßt gerade soviel HCl entweichen, wie sich nachbildet. Es

* International Critical Tables.

ist so eine sehr genaue Einstellung möglich. Das mit der Apparatur verschraubte Manometer war ein technisches Instrument (maximal 60 Atm. Ü.). Da der Verdacht bestand, daß das eiserne Innere angegriffen sein möchte, wurde sein Stand mit den bekannten Dampfdrucken * des HCl verglichen. Die Temperaturbestimmung geschah durch das am Ausfriergefäß angelötete Thermoelement. Diese sowohl wie eine nachträgliche direkte Kontrolle ergaben das richtige Anzeigen des Manometers.

Zum Aufbau der Apparatur ist noch zu bemerken, daß sich gegenüber HCl unter hohen Drucken, besonders im flüssigen Zustand, nur Kupfer und Blei als widerstandsfähig erwiesen. Beim Messing wurde das Zink herausgelöst, organische Dichtungsmittel, wie „Debusit" oder Vulkanfiber, wurden in kurzer Zeit zerstört.

Gegen äußere Strahlung und Luftzug waren Spektrometer und Radiometer durch einen Papp- und Blechumbau geschützt. Das zum Beobachten der Ausschläge des Radiometers dienende Fenster noch durch eine Glasscheibe oder einen Wassertrog zu schließen, erwies sich als unnötig.

Die Versuche. Es wurde die Absorption des HCl im Ultraroten an der Oberschwingung der Rotationsschwingungsbande — bei 1,76 μ — bei verschiedenen Drucken untersucht. Um eine Übersicht über das Verhalten der einzelnen Linien der Bande zu bekommen, wurden zuerst die ersten vier Linien eines Zweiges durchgemessen. Das hierbei benutzte Radiometer hatte eine Schwingungsdauer von 9 sec, der Spalt eine Weite von 0,54 mm, das sind 12,8 Å spektral.

Die Messungen geschahen in folgender Weise: Nachdem eine Weile durch eine Wasserstrahlpumpe Zimmerluft durch die Trockenflaschen und die Apparatur gesaugt war, wurde an der Stelle minimalster Absorption bei 1,7644 μ die vorhandene Energie bestimmt und mittels des Prüflämpchens das Radiometer in seiner Empfindlichkeit kontrolliert. Von der so bestimmten Energie E wurde die „falsche Strahlung" F im Betrage von 7,5% abgezogen. Die falsche Strahlung ist der Ausschlag, der beim Ziehen des Schirmes entstehen würde, wenn alle spektral zerlegte Strahlung absorbiert würde. Da kein Medium gefunden werden konnte, das in geeigneter Schichtdicke bei 1,76 μ vollständig absorbiert, die kurzwellige Strahlung aber durchläßt (diese ist wegen ihrer höheren Intensität und vor allem wegen des Spektrums zweiter Ordnung die allein wichtige), so wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

---

* Landolt-Börnstein.

Es wurden Wasserschichten verschiedener Dicke (1 bis 10 mm) in den Strahlengang gebracht und die Ausschläge zuzüglich der Reflexionsverluste bestimmt. Aus den Durchlässigkeiten des Wassers, die als Funktion der Wellenlänge bekannt sind*, konnte dann die Energieverteilung durch angenäherte Auflösung einer Integralgleichung erster Art bestimmt werden. Es ergab sich dabei eine falsche Strahlung von 7 bis 8%.

Nachdem so die wahre Energie $E - F$ bestimmt war, wurde das Rohr mit HCl unter dem gewünschten Druck gefüllt und bei der jeweiligen Spektrometerstellung der Ausschlag A bestimmt. $\frac{A-F}{E-F}$ ist dann die beobachtete Durchlässigkeit $D_{\text{beob.}}$.

Es zeigte sich, daß an der Stelle minimalster Absorption keineswegs die Absorption Null gemessen wurde, sondern daß die Absorption stark mit dem Druck anstieg; das rührt von den an den Glaswänden des Rohres adsorbierten** HCl-Schichten her, die einen kontinuierlichen Untergrund an Absorption liefern. Der Untergrund ist als kontinuierlich anzunehmen, da schon bei 20 Atm. Ü. kaum noch die Absorptionslinien des gasförmigen HCl zu erkennen sind, also um so weniger bei der engen Packung der adsorbierten Moleküle.

Um den Absorptionsuntergrund, der sich sowohl druck- wie temperaturabhängig zeigte, zu eliminieren, wurde die Durchlässigkeit $D_{\text{beob.}}$ so gestreckt, daß sie an der Stelle 1,764 μ den Wert Eins hat. Die so erhöhte Durchlässigkeit D wurde als die wahre, vom HCl herrührend angesehen.

Die Berechtigung dieser Annahme liegt darin, daß bei einer Druckverminderung nicht sofort der neue Wert angenommen wird, sondern daß die Durchlässigkeit erst allmählich hinaufgeht. An der Stelle minimalster Absorption ändert sich unmittelbar nach einer Verminderung des HCl-Druckes die Durchlässigkeit nicht, woraus zu schließen ist, daß an dieser Stelle die beobachtete Absorption nur von den adsorbierten HCl-Schichten herrührt. An anderen Stellen der Bande trat erst eine von der veränderten Zahl der Moleküle herrührende sofortige Änderung ein, dann ein langsames Durchsichtigerwerden infolge der sich auflösenden adsorbierten Schichten, also eine Verminderung des Absorptionsuntergrundes. Die vom Gas allein herrührende Absorption war also nicht direkt zu bestimmen, da die Zeit zum Durchmessen einer Linie nicht klein gegen die Änderungszeit des Untergrundes gemacht werden konnte.

* E. H. Collins, Phys. Rev. **26**, 771, 1925.
** D. G. Bourgin, Phys. Rev. **29**, 794, 1927.

Es zeigte sich, daß die einzelnen Linien der Bande sich vollkommen gleichmäßig verhielten, also kein merklicher Starkeffekt vorhanden war*, der die mittleren Linien ungleich stärker verbreitert hätte als die äußeren (Fig. 3). Daher wurden die genauen Messungen mit dem Radiometer von 25 sec Schwingungsdauer und 0,25 mm-Spalten, das sind 5,93 Å spektral, nur an der intensivsten Linie 3 durchgeführt, da infolge der langen Schwingungsdauer ein Durchmessen der ganzen Bande doch nicht möglich war.

Die Messung bei 0,54 mm-Spalten legt jeden Punkt durch vier Ausschläge fest. Der Abstand der einzelnen Punkte beträgt vier Trommelteilstriche, das sind ungefähr 5,6 Å.

Bei den Messungen mit dem engen Spalt wurde die Linie dreimal mit je fünf Ausschlägen pro Punkt durchgemessen. Der Abstand der

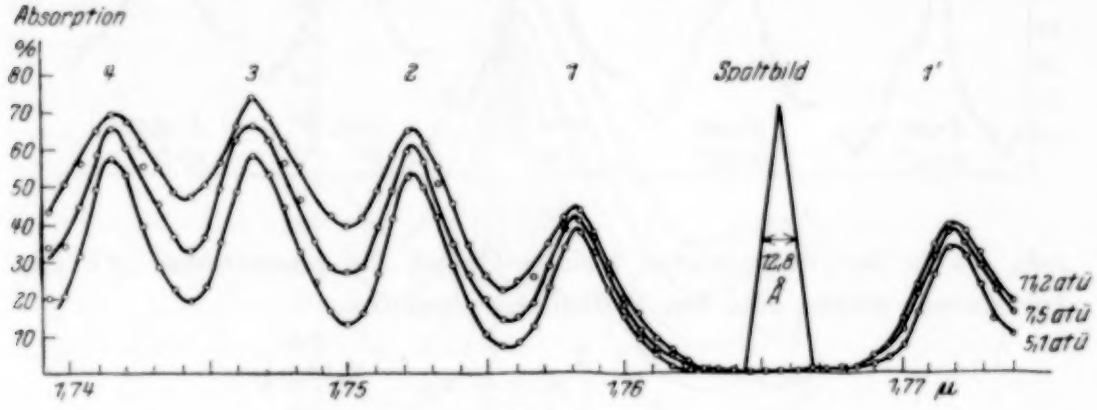


Fig. 3.

einzelnen Punkte betrug zwei Trommelteile, also 2,8 Å. Aus den drei Kurven wurde dann das Mittel genommen, so daß jeder Punkt nur noch einen wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 1,5 % besitzt.

Alle Messungen wurden im verdunkelten und ungeheizten Raum vorgenommen. Lichtquelle und Skalenlampe wurden ein bis zwei Stunden vor Messungsbeginn eingeschaltet, damit die Apparatur ins Strahlungsgleichgewicht kam. Auch war es nicht tunlich, während der Messungen viel seinen Platz zu ändern.

Am Ende jeder Meßserie sowie bei Unterbrechungen wurden die Empfindlichkeit des Radiometers nochmals bestimmt und die Meßpunkte entsprechend korrigiert. Eine Kontrolle der Energie war nicht möglich, da die adsorbierte HCl-Schicht sich tagelang noch änderte und so eine Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes ganz unmöglich war.

* G. Hettner, Phys. ZS. **27**, 787, 1926.

Die Kenntnis der wahren Energie hat auch nur den Wert einer Korrektion der falschen Strahlung, so daß da Fehler nicht allzuviel ausmachen.

Die Ergebnisse. Es wurde die Absorptionslinie 3 auf der kurzwelligen Seite der Oberschwingung bei 1,76 μ bei 3, 5, 7, 9 und 11 Atmosphären Überdruck gemessen. Die Messungen der ganzen Bande ergeben nicht mehr als die Messung einer einzelnen Linie, nur sind die Resultate des breiteren Spaltes wegen ungenauer.

Mit allen Korrektionen ergab sich das Resultat der Fig. 4. Aufgetragen ist die Absorption und die Wellenlänge statt der Schwingungs-

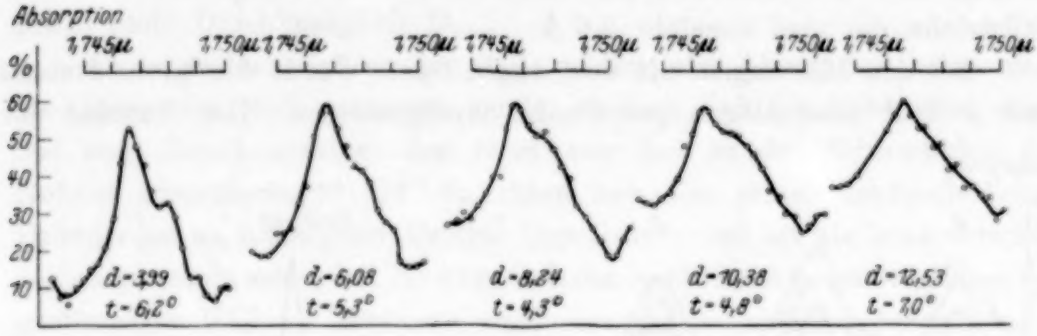


Fig. 4.

zahl, da in dem betrachteten kleinen Gebiet $\Delta \nu$ proportional $\Delta \lambda$ ist. Die Kurven stellen also den Verlauf der Funktion:

$$1 - D_{\nu_i} = 1 - \frac{\int_0^\infty p\,(\nu - \nu_i)\, e^{-K_\nu l d}\, d\nu}{\int_0^\infty p\,(\nu - \nu_i)\, d\nu} \qquad (1)$$

dar. $p\,(\nu - \nu_i)$ ist die Energieverteilung des durch das Spektrometer gehenden Lichtes bei der eingestellten Schwingungszahl ν_i. K_ν ist der Absorptionskoeffizient, l die Rohrlänge, d die Dichte des Gases. $p\,(\nu)$ wurde als dreieckige Energieverteilung angenommen, da beide Spektrometerspalte 0,25 mm breit waren, die Beugung also noch keine große Rolle spielt. Die Höhe des Spaltdreiecks war Eins, da sie belanglos ist, die Breite (in dieser Arbeit der Abstand der Punkte halber Maximalintensität) 5,93 Å.

Der Verlauf K_ν sollte bestimmt werden. Da das infolge der endlichen Spaltbreite nicht möglich ist, wurde für K_ν einmal eine Kurve der Form e^{-x^2} (Fehlerkurve) und dann die Form $\frac{1}{1+x^2}$, wo x proportional $\nu - \nu_0$, angenommen. Mit verschiedenen Ordinaten- und Abszissenmaßstäben

wurde obige Integration nach Formel (1) graphisch durchgeführt und die Ergebnisse mit den Messungen verglichen. Es zeigte sich sofort, daß K_x nicht die Form der Fehlerkurve haben kann, da die beobachteten Linien viel breiter sind, als sie sich durch Rechnung ergeben, wenn die Maxima und Minima der gemessenen und errechneten Integralkurven in Übereinstimmung gebracht sind. Dagegen stimmt die algebraische Form recht gut. Mit dieser Form wurde dann im folgenden stets gerechnet.

Bei der Auswertung der Messungen ist zu beachten, daß sich stets zwei Linien, die zu den Chlorisotopen 35 und 37 gehören, im Abstand von 13,54 Å überlagern*. Außerdem kommen noch geringe Beiträge von den Nachbarlinien dazu, besonders bei hohen Drucken, wo die Linien

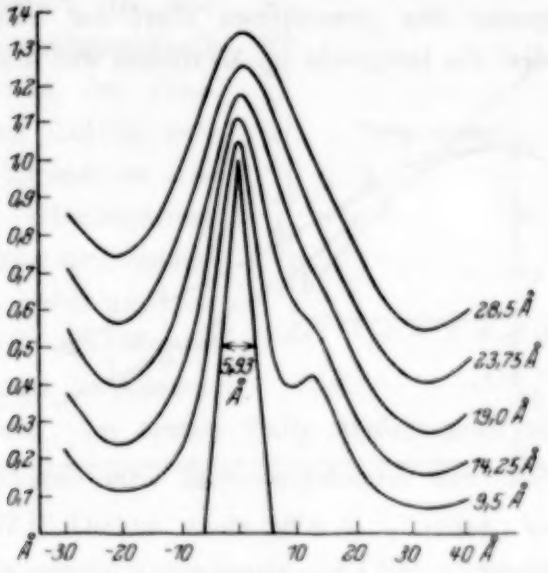


Fig. 5.

breit sind, so daß bei der Rechnung sechs gleich breite, einzelne Linien überlagert werden mußten. Die Intensitätsverhältnisse der Isotopen wurden ihrem Mengenverhältnis entsprechend zu 1 : 3 angenommen; die Intensitäten der Nachbarlinien wurden aus der Messung der ganzen Bande übernommen. Die Linien 4, 3 und 2 verhielten sich wie 100 : 100 : 85.

Die Breite der gemessenen Linien wurde bei den verschiedenen Drucken [4, 6, 8, 10, 12 Atm. abs.] zunächst abgeschätzt und versuchsweise mit den Linienbreiten $n \cdot 4{,}75$ Å ($n = 2, 3, 4, 5, 6$) fünf wahre Summenabsorptionslinien gezeichnet (Fig. 5), also die Überlagerung von sechs gleich breiten Linien der Form $\frac{1}{1+x^2}$ mit den Maximalordinaten

* A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 460, 1920.

1; $\frac{1}{3}$; 1; $\frac{1}{3}$; 0,85; $\frac{1}{3}\cdot 0{,}85$; es ergaben sich fünf Kurven, die im wesentlichen schon den gemessenen Linien entsprachen, denn bei dem relativ schon sehr schmalen Spalt verändern die Linien bei der Integration ihre Form nur noch sehr wenig. Sie werden etwas breiter und das Isotop wird etwas weniger ausgeprägt.

Die angenommenen Breiten stimmen mit den wirklichen natürlich noch nicht genau überein, sondern sind zu groß. Da ein Probieren sehr langwierig gewesen wäre, wurde zwischen den einzelnen Breiten interpoliert:

Die Ordinaten der angenommenen Linien wurden empirisch so verändert, daß das Integral der Summenkurve nach Formel (1) im Maximum der Absorption genau den gemessenen Wert der entsprechenden Linie ergab. Dann wurden die Integrale im Minimum der Absorption gerechnet

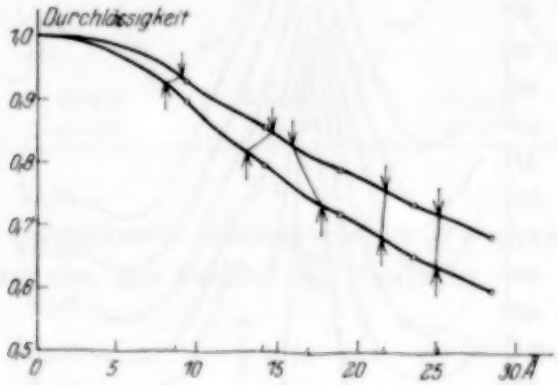


Fig. 6.

und als Funktion der gewählten Linienbreite graphisch dargestellt (Fig. 6). Es ergaben sich durch diese zweimal fünf Punkte zwei Kurven, die also die Abhängigkeit der Absorption $1 - D$ an den Stellen größter Durchlässigkeit von der Linienbreite zeigen, wenn die Integrale im Maximum der Absorption mit den empirischen Werten in Übereinstimmung gebracht sind. Trägt man nun die gemessenen Werte $1 - D$ ein (die kleinen Pfeile, Fig. 6), so ergeben sich sofort die wahren Linienbreiten der Absorptionskoeffizienten K, bei den Drucken 3, 5, 7, 9 und 11 Atm. Überdruck. Diesen Drucken entsprechen* unter Berücksichtigung der Temperaturen bei der Messung die Dichten des HCl (bezogen auf die Dichte bei 760 mm und 0°) von 3,99; 6,08; 8,24; 10,38; 12,53; ordnet man diesen Dichten die gefundenen Linienbreiten zu, so erhält man

* Landolt-Börnstein.

Fig. 7, I. Die Kurve, die sich den gemessenen Werten am besten anschmiegt, ist zu deuten als eine Übereinanderlagerung einer Geraden und einer Parabel. In dem Spektralbereich bei 1,76 μ sind aus den in der Problemstellung schon erwähnten Gründen nur noch Lorentzdämpfung und Kopplungseffekt als Ursache einer Linienbreite in der beobachteten Größenordnung zu erwarten. Der vielleicht noch in Betracht kommende intramolekulare Starkeffekt scheidet aus, da die einzelnen Linien der Bande alle gleich breit sind. Da nun die Stoßdämpfungstheorie eine Linienbreite der Dichte proportional*, der Kopplungseffekt eine mit der Wurzel aus der Dichte proportionale Breite** liefert, so läßt sich die gefundene Abhängigkeit der Linienbreite von der Gasdichte in die beiden Anteile zerlegen, wenn man irgendeine Annahme über ihre Überlagerung macht***. Es wurde nun einmal Additivität vorausgesetzt und einmal die Gesamtbreite als Wurzel aus der Quadratsumme der Einzelbreiten angenommen. Im ersten Falle erhielt man eine Lorentzbreite von 1,62 Å. Dichte und eine Kopplungsbreite von 1,40 Å. $\sqrt{\text{Dichte}}$, im zweiten Falle 1,87 Å. Dichte und 2,78 Å. $\sqrt{\text{Dichte}}$, beobachtet an der Linie 3 der Rotationsschwingungsbande des Chlorwasserstoffs bei $1{,}746_5\,\mu$.

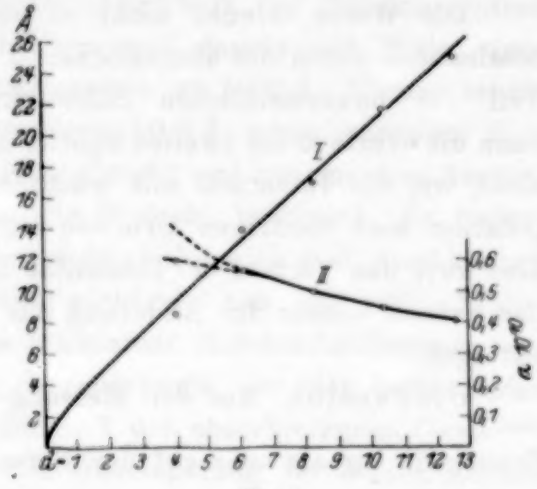


Fig. 7.

Die Rechnung liefert auch noch die Intensität $\alpha = \int_0^\infty K_\nu \, d\nu$ der Spektrallinien. Dividiert man die empirisch gefundenen Ordinaten durch die Dichte und die Schichtdicke 5,1 cm, so erhält man den Maximalwert des Absorptionskoeffizienten K_ν. Es ist dann

$$\alpha = \int_0^\infty \frac{K_\nu^{\text{Max.}}}{1 + \left[\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu}\right]^2} d\nu \quad \text{oder} \quad \underline{\alpha = 1{,}545 \cdot 10^{18} \cdot \Delta\lambda \cdot K_\nu^{\text{Max.}}}.$$

* H. A. Lorentz, Proc. Amsterd. **8**, 591, 1906.
** J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **34**, 722, 1925; L. Mensing, Hamb. Diss. 1925.
*** B. Trumpy, ZS. f. Phys. **44**, 156, 1927.

Man erhält so folgende Werte für die Intensität α der Linie 3:

Dichte	Intensität $\Delta\lambda$ beobachtet	Intensität $\Delta\lambda$ ausgeglichen
3,99	$0{,}559 \cdot 10^{10}$	$0{,}60 \cdot 10^{10}$
6,08	0,598	0,57
8,24	0,496	0,50
10,38	0,457	0,45
12,53	0,409	0,41

Die Werte streuen nicht so sehr, wenn man statt der empirisch bestimmten schon die ausgeglichenen Linienbreiten einsetzt, da dann ein Teil der unvermeidlichen Schwankungen eliminiert ist. Man erhält dann die Werte in der zweiten Spalte, die in Fig. 7, II aufgetragen sind. Man sieht, wie die Intensität mit wachsender Dichte abnimmt. Eine Extrapolation nach niedrigen Drucken ist natürlich nicht erlaubt; man kann also über den Verlauf der Intensität bei kleinen Drucken, überhaupt über das genaue Gesetz der Änderung aus den vorliegenden Messungen nichts aussagen.

Diskussion. Aus den Messungen ergibt sich also: 1. die Form der Spektrallinien als sehr gut der Form $\frac{1}{1+x^2}$ genügend, wobei x proportional $\nu - \nu_0$; 2. kein Einfluß eines intramolekularen Starkeffektes*, der die einzelnen Linien voreinander auszeichnen würde; 3. eine Abnahme der Linienintensität $\alpha = \int_0^\infty K_\nu d\nu$ mit steigender Dichte sowie 4. die wahre Breite der Spektrallinien in Abhängigkeit von der Dichte im Intervall des Vier- bis Zwölffachen der Dichte bei 760 mm und 0°. Die Streuung der fünf Werte hält sich in den Grenzen, wie sie aus reinen Schwankungsbeobachtungen am Meßinstrument gefolgert werden können. Zusätzliche, nicht systematische Fehlerquellen sind also nicht anzunehmen.

Welches jedoch die richtige Art der Zerlegung in Lorentz- und Kopplungsbreite ist, kann hier nicht entschieden werden. Es ergeben die beiden auf Atmosphärendruck bezogenen Lorentzbreiten von 1,62 Å und 1,87 Å nach der Theorie eine Stoßzahl $\pi \cdot \Delta\nu$ von $5 \cdot 10^{10}$ und $5{,}75 \cdot 10^{10}$ und damit einen wirksamen Durchmesser des HCl-Moleküls von 10,0 Å bzw. 10,7 Å.

Diese Unsicherheit liegt zwar weit außerhalb der Fehlergrenze der Messungen, doch ist sicher, daß der wirksame Moleküldurchmesser etwa

* G. Hettner, Phys. ZS. 27, 787, 1926.

das Doppelte des gaskinetisch bestimmten Wertes beträgt, also die früheren Messungen durchaus richtig waren, die etwa 11 Å ergaben. Der Einfluß des Kopplungseffektes auf diese Messungen, die auf der Änderung der Totalabsorption beruhen und eine Linienbreite nie direkt bestimmten, ist nämlich sehr gering, da die Kopplungslinienform, angenähert eine Gaußsche Verteilung*, zwar die Totalabsorption etwas vermehrt, dagegen kaum oder gar keinen Beitrag zur Änderung liefert, die hauptsächlich von den Stellen zwischen den Linien herrührt. So bestimmt zum Beispiel Bourgin** die Intensität α aus einem Grenzwert der Totalabsorption bei kleinen absorbierenden Schichtdicken und daraus mit Hilfe einer theoretischen Formel den Moleküldurchmesser zu 10,8 Å. Ebenso erhält man aus den hier vorliegenden Messungen 10,9 Å, wenn man vom Vorhandensein eines Kopplungseffektes ganz absieht und nur aus dem Anstieg der Linienbreite bei hohen Drucken die Stoßzahl bestimmt. Es ändert sich eben die Kopplungsbreite hier nicht mehr viel und macht auch prozentual gegenüber der Lorentzbreite nicht viel aus. Die größte Wahrscheinlichkeit hat nach alledem ein wirksamer Moleküldurchmesser von 10,7 bis 10,9 Å, entsprechend einer Lorentzbreite der hier betrachteten Linie von 1,87 bis 1,94 Å bei der Dichte 1 des absorbierenden Gases***.

Eine theoretische Betrachtung der Überlagerung der beiden Effekte könnte dann aus den vorliegenden Messungen diese Frage eindeutig entscheiden.

Da die Apparatur infolge ihrer kurzen Rohrlänge keinesfalls geeignet ist, die Isotopen Cl^{35} und Cl^{37} sauber zu trennen, so liefert nur die bei der geringsten Dichte ausgeführte Messung ein wirkliches Maximum der Absorptionskurve für die vom Cl^{37} herrührende Linie, während bei höheren Dichten nur ein Knick erscheint.

Ferner aber ergibt sich bei allen fünf Linien rechts von der Lage des Cl^{37} ein Höcker, der nur von Chlor mit der Masse 39 herrühren kann. Der Abstand von der Mitte der Linie stimmt mit dem theoretischen Wert von 25,7 Å sehr genau überein, während die Vermutung, daß die beobachtete Ausbuchtung von einer Linie des Schwingungsüberganges $1 \rightarrow 3$ herrührt, hinfällig ist, da die Rechnung**** ergibt, daß eine solche

* J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **54**, 761, 1929.

** D. G. Bourgin, Phys. Rev. **29**, 794, 1927.

*** Danach scheint also additive Überlagerung der Lorentz- und Kopplungsbreite nicht vorzuliegen. Auch Trumpy (ZS. f. Phys. **44**, 156, 1927) hält aus anderen Gründen bei der Diskussion der Füchtbauerschen Messungen am Quecksilber Additivität für unwahrscheinlich.

**** A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920.

Linie noch 24,5 Å weiter nach langen Wellen liegen müßte, also schon fast auf der nächsten Linie 2.

Bei den Massenspektrogrammen von Aston* hat sich an der Stelle der Kernmasse 39 bei Chlor eine Schwärzung gefunden, die Aston nicht anders als von einem dritten Isotop herrührend erklären kann. Da er jedoch bei gewissen Chlorverbindungen diese Andeutung nicht findet, so zweifelt er an der Realität dieser Linie und damit an der Existenz des Cl^{39}. Die vorliegenden Messungen dagegen deuten mit großer Sicherheit auf die Existenz von Cl^{39}. Eine Abschätzung der Intensität ist natürlich nicht möglich, da die beobachteten Ausbuchtungen auf der Fehlergrenze liegen. Eine Untersuchung des H Cl mit einem längeren Absorptionsrohr und bei niedrigen Drucken bei derselben Auflösung könnte hier Klarheit schaffen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Ich danke Herrn Professor Dr. Hettner für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Ratschläge bei ihrer Ausführung.

* F. W. Aston, Isotopes, 2. Aufl.

Ein drittes Chlorisotop.

Von **Herbert Becker** in Berlin.

(Eingegangen am 6. Dezember 1929.)

Die Vermutung, daß ein drittes Chlorisotop mit der Kernmasse 39 existiert, wird durch die Auffindung einer entsprechenden Absorptionsbande im Rotationsschwingungsspektrum des Chlorwasserstoffs bestätigt.

Am Schluß meiner Arbeit über die Breite ultraroter Spektrallinien* habe ich die Vermutung aufgestellt, daß außer Cl^{35} und Cl^{37} noch ein Chlorisotop mit der Kernmasse 39 existiert. Dieses müßte sich im Rotationsschwingungsspektrum des Chlorwasserstoffs durch eine sehr schwache dritte Bande bemerkbar machen, die gegen die Hauptbande (die Cl^{35} entspricht) nach langen Wellen verschoben ist. Bei der Oberschwingung des HCl ergeben sich 25,7 Å Verschiebung, also fast das Doppelte der Verschiebung, die dem Cl^{37} entspricht (13,54-Å).

Bei der Linie 3 auf der kurzwelligen Seite der Oberschwingung, die ich als einzige sehr genau untersuchte, habe ich genau an der vorausberechneten** Stelle die Andeutung einer dritten Linie gefunden. Die Vermutung, daß diese Linie von einem Schwingungsquantenübergang $1 \rightarrow 3$ herrühren könnte, ist rechnerisch ausgeschlossen.

Das Gas stand unter Drucken von 4 bis 12 Atm. Überdruck, die benutzte Spaltbreite betrug 5,93 Å spektral. Dieser eine Nachweis des Cl^{39} war deshalb nicht entscheidend.

Nach Abschluß dieser Untersuchung (Februar 1929) erschien nun aber (Juli 1929) eine Arbeit von Ch. Meyer und A. Levin*** über die Chlorwasserstoffbanden bei Atmosphärendruck, wobei Spaltbreiten von 7,5 Å bei der Grundschwingung und 3,6 Å bei der Oberschwingung benutzt wurden. Meyer und Levin erwähnen nur Linien, die von Cl^{35} und Cl^{37} herrühren. Eine genaue Betrachtung der mitgeteilten Kurven lehrt nun, daß bei fast jeder Hauptlinie auch die dritte, schwache Linie angedeutet ist, genau an richtiger Stelle, so daß damit wohl die Existenz der ganzen Bande gesichert ist. Auch hier ist die Möglichkeit eines

---

* H. Becker, ZS. f. Phys. **59**, 583, 1930.

** A. Kratzer, ebenda **3**, 289, 1920.

*** Ch. Meyer, Phys. Rev. **34**, 44, 1929.

höheren Schwingungsquantenüberganges ausgeschlossen, da die Linien sonst von der nächsten Hauptlinie variablen Abstand haben müßten. Die beobachteten Linien können also nur von einem HCl-Molekül herrühren, dessen Chloratom die Kernmasse 39 hat.

Daß bei gewissen Chlorverbindungen die entsprechende Schwärzung bei Astons Massenspektrogrammen* ausbleibt, spricht natürlich nicht gegen das Vorhandensein, sondern bedeutet nur, daß relativ sehr wenige Chloratome die Kernmasse 39 besitzen.

Berlin, Physikalisches Institut, November 1929.

* F. W. Aston, Isotopes, 1. und 2. Auflage.

Über Erregung und Entfärbung lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide.

Von **Alexander Smakula** in Göttingen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1929.)

Die Arbeit enthält außer den in der Zusammenfassung zusammengestellten Tatsachen das Absorptionsspektrum eines lichtelektrisch leitenden KCl-Kristalls im erregten und unerregten Zustand. Ferner berichtigt sie in § 7 den Irrtum, daß sich Alkalihalogenide mit Fremdfärbung erster Art in eine Reihe abnehmender Haltbarkeit im Lichte ordnen lassen.

§ 1. Aufgabe. Alkalihalogenide werden durch die Fremdfärbung erster Art zu lichtelektrischen Leitern. Die Träger dieser Färbung bestehen aus Alkalimetall in feinster, wahrscheinlich atomarer Verteilung in einer noch nicht näher bekannten Bindung an das umgebende Gitter. Sie entstehen beispielsweise als Produkte des photographischen Elementarprozesses, wenn man ultraviolettes Licht im Gebiet der kürzlich gefundenen Dispersionsfrequenzen* zur Absorption bringt oder die Kristalle mit Röntgenlicht bestrahlt. Dabei sind, wie beim photographischen Elementarprozeß der Silberhalogenide, die Beschaffenheit des Gitters** und die Anwesenheit fremder Ionen*** (wahrscheinlich im Sinne von Akzeptoren) von entscheidendem Einfluß.

Die Lichtabsorption in den glockenförmigen Hauptbanden dieser Fremdfärbung erster Art bewirkt zwei Vorgänge, die beide Folgeerscheinungen der lichtelektrischen Elektronenabspaltung sind:

1. Eine „Entfärbung" des Kristalls****.

2. Eine „Erregung". Die Absorptionskurve wird verflacht und in Richtung längerer Wellen erweitert. Absorption von Licht in diesem durch Erregung neu geschaffenen Absorptionsgebiet stellt das ursprüngliche Absorptionsspektrum wieder her. In gleichem Sinne wirkt Erwärmung des Kristalls.

Der elektrische Nachweis dieser Erregung durch Gudden und Pohl† und der optische durch Gyulai†† waren experimentell nur durch

---

* R. Hilsch und R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **57**, 145, 1929.

** K. Przibram, Wien. Anz. 1927, Nr. 2; A. Smekal, ebenda Nr. 3 und 8.

*** E. Jahoda, Wien. Ber. **135** [2a], 675, 1926; A. Smakula, Gött. Nachr. 1929, S. 110.

**** E. Goldstein, Wied. Ann. **60**, 491, 1897; W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. (4) **64**, 1, 1921; P. L. Bailey, Phys. Rev. **24**, 495, 1924 (Spektrale Verteilung der Entfärbung).

† B. Gudden und R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **31**, 651, 1925.

†† Z. Gyulai, ebenda **33**, 251, 1925.

einen glücklichen Umstand ermöglicht. Es gibt Kristalle, insbesondere natürliches Steinsalz, in denen man die Entfärbung neben der Erregung praktisch vernachlässigen kann. Infolgedessen kann man die Erregung und ihre reversible Beseitigung allein beobachten.

Im allgemeinen ist das Umgekehrte der Fall. Die Verflachung des Absorptionsspektrums durch Entfärbung und die durch Erregung sind von der gleichen Größenordnung, und allzuoft überwiegt die Entfärbung bei weitem. Die Entfärbung kann so erheblich werden, daß die Ermittlung der Absorptionskurve sehr erschwert und beeinträchtigt wird *.

Im Gegensatz zu dem zugrunde liegenden lichtelektrischen Primärprozeß sind Erregung und Entfärbung in den bisherigen Arbeiten des

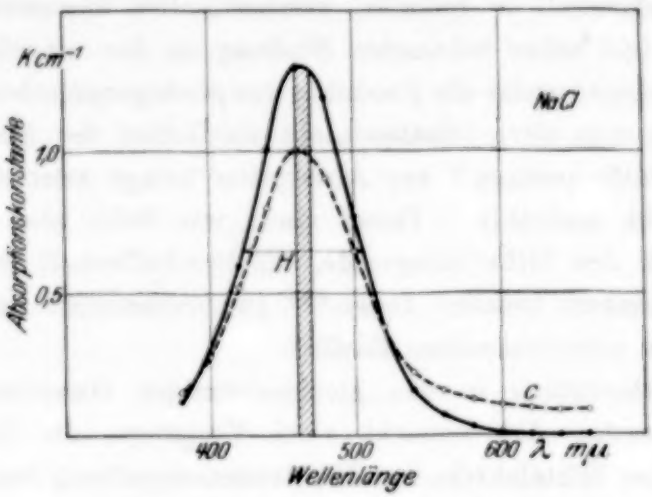


Fig. 1. Absorptionskurve eines unerregten und erregten NaCl-Kristalls.

hiesigen Instituts überwiegend nur qualitativ behandelt worden. Die vorliegende Arbeit versucht diese Lücke auszufüllen und auch für die Erregung und Entfärbung quantitative Angaben zu gewinnen. Der unmittelbare Anlaß war die Ausmessung des Absorptionsspektrums des „latenten Bildes" in Silberhalogenidkristallen im unerregten und erregten Zustand. Hilsch und Pohl werden in Kürze über diese Versuche berichten.

§ 2. Das Beobachtungsverfahren wird an Hand der Fig. 1 erläutert.

1. Die Absorptionskonstante k und die Halbwertsbreite H werden in bekannter Weise mit lichtelektrischer Photometrie und Meßlicht sehr geringer Intensität ermittelt. So gelangt man zu der ausgezogenen Kurve

* Zum Beispiel W. Flechsig, ZS. f. Phys. **36**, 605, 1926.

in Fig. 1. Wesentlich ist die Kenntnis der maximalen Absorptionskonstante $k_{0\,\max}$ und der Halbwertsbreite H.

2. Es wird ein bestimmter Energiebetrag von Licht aus schmalen Spektralbereichen zur Absorption gebracht. Ein solcher Spektralbereich ist beispielsweise in der Fig. 1 schraffiert.

3. Nach Schluß der Bestrahlung finden wir das Absorptionsspektrum gemäß der punktierten Kurve in der Fig. 1 verflacht. Die Absorptionskonstante ist von dem $k_{0\,\max}$ auf $k_{1\,\max}$ gesunken. Dabei ist die Halbwertsbreite der Kurve ungeändert geblieben. Das gilt auch in den Fällen starker Erregung, in denen das Spektrum nicht nur verflacht, sondern, wie durch das Kurvenstück c angedeutet, außerdem merklich nach längeren Wellen erweitert ist.

4. Aus den Zahlen der Absorptionskonstanten $k_{0\,\max}$ und $k_{1\,\max}$ und den Halbwertsbreiten H wird die Zahl der optisch wirksamen Elektronen nach der klassischen Theorie berechnet. Dazu werden die in § 3 angegebenen Formeln benutzt.

5. Aus diesen Messungen erhält man die Zahl der optisch wirksamen Elektronen, die durch eine bekannte Anzahl absorbierter Lichtquanten ausscheiden, und zwar teils durch Erregung, teils durch Entfärbung.

6. Man trennt den auf Erregung und auf Entfärbung entfallenden Anteil der ausgeschiedenen Absorptionselektronen. Zu diesem Zwecke bringt man langwelliges Licht großer Intensität des in Fig. 1 mit c markierten Spektralbereichs zur Absorption und beseitigt so die Erregung. Es verbleibt eine maximale Absorptionskonstante $k_{2\,\max}$, und aus der Differenz $k_{2\,\max}$ und $k_{0\,\max}$ berechnen wir die Zahl der durch Entfärbung optisch unwirksam gewordenen Elektronen.

§ 3. Berechnung der Anzahl der Dispersionselektronen. Die allgemeine Dispersionsformel für absorbierende Körper im Absorptionsgebiet lautet in komplexer Form:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{1}{3}\sum_{\nu=0}^{n} \frac{a_\nu}{\omega_\nu^2 - \omega^2 + i k_\nu \omega}\,^{*}, \tag{1}$$

wobei

$$a_\nu = \frac{4\pi N_\nu e^2}{m}.$$

* M. Planck, Optik, S. 158.

Hier bedeuten: ω_ν = Eigenkreisfrequenz,
ω = laufende Kreisfrequenz,
N_ν = Anzahl der Dispersionselektronen,
e und m = Ladung bzw. Masse des Elektrons,
$\mathfrak{n}$ = komplexer Brechungsindex, also
$\mathfrak{n} = n - i\varkappa$,
$\varkappa$ = Absorptionsindex.

Der Absorptionsindex $\varkappa$ hängt mit der Absorptionskonstanten k ($J = J_0 e^{-kd}$) durch die Formel

$$\varkappa = \frac{k\lambda}{4\pi}$$

zusammen.

In der Summe sind enthalten die Eigenfrequenzen und Dispersionselektronen des Grundmaterials und ein Glied, das von den Verfärbungszentren herrührt. Wie die Experimente zeigen*, ist bei der geringen Konzentration dieser Zentren die Änderung des Brechungsindex des Grundmaterials klein, so daß

$$n = n_0 + \Delta n$$

gesetzt werden kann ($\Delta n < 10^{-4}$). $\varkappa$ ist in jedem Falle auch $< 10^{-4}$.

Die Aufspaltung der Formel (1) in reellen und imaginären Teil gibt unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung mit Δn und $\varkappa$:

$$\frac{n_0^2 - 1 + 2 n_0 \Delta n}{n_0^2 + 2 + 2 n_0 \Delta n} = \frac{4\pi e^2}{3m} \sum_{\nu=1}^{n} \frac{N_\nu (\omega_\nu^2 - \omega^2)}{(\omega_\nu^2 - \omega^2)^2 + k_\nu^2 \omega^2} + \frac{4\pi e^2}{3m} \frac{N_0 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_0^2 \omega^2}, \qquad \text{(R)}$$

$$\frac{n_0 \varkappa}{(n_0^2 + 2)^2} = \frac{2\pi e^2}{9m} \sum_{\nu=1}^{n} \frac{N_\nu k_\nu \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) + k_\nu^2 \omega^2} + \frac{2\pi e^2}{m} \frac{N_0 k_0 \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) + k_0^2 \omega^2}. \qquad \text{(J)}$$

Hierbei beziehen sich die Summen auf das Grundmaterial, die anderen Glieder rechts auf die Verfärbungszentren. Die linke Seite ist vereinfacht unter Berücksichtigung, daß Δn und $\varkappa$ klein sind. Die Summen allein geben bei (R): $\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}$, bei (J): 0, wie sich aus dem Verhalten des Grundmaterials allein ergibt.

Schließlich ist daher

$$\Delta n = - \frac{2\pi (n_0^2 + 2)^2 \cdot N_0 e^2 \mu (2\omega_0 + \mu)}{9 n_0 m \mu^2 (2\omega_0 + \mu)^2 + k_0^2 (\omega_0 + \mu)^2}, \qquad (2)$$

$$\varkappa = \frac{2\pi (n_0^2 + 2)^2 N_0 e^2 k_0 (\omega_0 + \mu)}{9 n_0 m \mu^2 (2\omega_0 + \mu)^2 + k_0^2 (\omega_0 + \mu)^2}. \qquad (3)$$

* M. A. Bredig, ZS. f. Phys. **46**, 73, 1927.

Wobei $\omega = \omega_0 + \mu$ gesetzt wurde. Zur Berechnung der Anzahl der Dispersionselektronen benutze ich die Gleichung (3), in der zwei Unbekannte N_0 und k_0 vorkommen. Diese lassen sich aus zwei Beobachtungswerten berechnen, die ich willkürlich festsetze für die Punkte der maximalen Absorptionskonstanten k und der maximalen halben Absorptionskonstanten nach dem Langwelligen zu. Durch Auflösung dieser beiden Gleichungen ergibt sich die Endformel für die Anzahl der Dispersionselektronen (= Verfärbungszentren)

$$N_0 = \frac{9\,k\,\lambda_0\,n_0\,m\,\omega_0}{8\,\pi^2\,(n_0+2)^2\,e^2} \cdot \sqrt{\frac{\lambda\,\mu^2\,(2\,\omega_0+\mu)^2}{2\,\omega_0\,\lambda_0\,(\omega_0+\mu)-\lambda\,(\omega_0+\mu)^2}}. \qquad (4)$$

Hier bedeuten:

k = maximale Absorptionskonstante in cm^{-1},
λ_0 = Wellenlänge bei k in cm,
n_0 = Brechungsindex des Grundmaterials bei k,
ω_0 = Kreisfrequenz bei k in sec^{-1},
λ = Wellenlänge bei $k/2$ in cm^{-1},
μ = Abstand von k bis $k/2$, gemessen in Kreisfrequenz sec^{-1}.

§ 4. Versuchsanordnung. Als Lichtquelle diente eine um 20% überlastete Wolframlampe. Das monochromatische Licht wurde mit doppelter spektraler Zerlegung hergestellt und sowohl bei den Absorptions- wie bei den Entfärbungsmessungen mit einem Achromaten auf dem Kristall abgebildet. Die Größe des Lichtflecks betrug 4 mm^2. Die Dicke der Kristalle wurde im Interesse der Meßgenauigkeit zwischen 2 und 10 mm gewählt, so daß das Produkt aus der Absorptionskonstante und Kristalldicke ungefähr 1 wurde. Bei der großen Empfindlichkeit der Photozelle war die Intensität des Meßlichtes so klein, daß sie keine merkliche Erregung und Entfärbung bewirkte.

Die zum Zwecke der Erregung und Entfärbung absorbierte Lichtenergie wurde mit einer Thermosäule ausgemessen und aus ihr die Anzahl der Lichtquanten ausgerechnet. Das Arbeitszimmer blieb dauernd verdunkelt. Zur Beseitigung der Erregung („Ausleuchten") diente eine Bogenlampe mit einem Gelatinerotfilter. Es genügte zur völligen Beseitigung der Erregung die Bestrahlungsdauer von einigen Minuten. Für die Bestrahlung der Kristalle habe ich Herrn Oberingenieur Daumann (Fa. C. H. F. Müller, Hamburg) herzlich zu danken.

§ 5. Vorversuche an NaCl-Kristallen verschiedener Beschaffenheit. Zur Entfärbung und Erregung wurde lediglich monochromatisches Licht aus dem Gebiet der maximalen Absorption

verwendet. Das Kristallmaterial wurde nach Möglichkeit variiert. Es kam sowohl natürliches Steinsalz zur Anwendung wie synthetische Kristalle aus de Haëns garantiert reinen Reagenzien mit Analysenschein. Die synthetischen Kristalle waren teils langsam, teils rasch aus dem Schmelzfluß hergestellt. Teils waren sie rein, teils enthielten sie Tl-Ionen in dem für die Phosphorherstellung üblichen Konzentrationsbereich. Ausgeschlossen wurden nur Alkalihalogenide mit sehr hoher Fremdionenkonzentration, denn diese Kristalle zeigen schon im Dunkeln eine erhebliche Entfärbung. Die in Spalte 1 (Tab. 1) vor dem Tl stehenden Zahlen geben Molprozente Tl im Schmelzfluß. Entsprechend den verschiedenen Herstellungsbedingungen und den sehr verschieden langen Bestrahlungszeiten mit verfärbendem Röntgenlicht lag die Absorptionskonstante des unerregten Kristalls zwischen 1,2 und 14,8 cm^{-1}, siehe Spalte 3. Das Verhältnis von Erregung zur Entfärbung schwankte in weiten Grenzen. Am höchsten war der Anteil der Erregung (83 %) beim natürlichen Steinsalz. Bei synthetischen NaCl-Kristallen geht der Anteil der Erregung mehrfach bis unter 10 % herab. In diesen Fällen sind keine näheren Angaben gemacht, weil die Meßgenauigkeit der Absorptionskonstante nicht ausreicht. Trotz dieser großen individuellen Unterschiede in dem untersuchten Kristallmaterial finden sich in der Spalte 11 unerwartet geringe Schwankungen: zum Ausscheiden eines optisch wirksamen Elektrons braucht man im Mittel 2,4 Quanten. Im einzelnen schwanken die Zahlen zwischen 1,3 und 4,1.

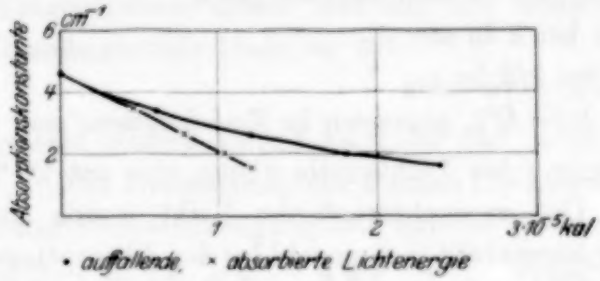


Fig. 2.
Entfärbung eines erregungsfreien KCl-Kristalls in Abhängigkeit von auffallender und absorbierter Lichtmenge.

Bei diesen Vorversuchen war eine Voraussetzung gemacht: es war eine einfache Proportionalität zwischen der absorbierten Lichtenergie und der Zahl der als optisch wirksam ausscheidenden Elektronen angenommen worden. Diese Voraussetzung trifft jedoch bei den Kristallen mit erheblicher Erregung nur in erster Näherung zu. Das zeigen die in Fig. 2 bis 4 zusammengestellten Messungen.

In allen drei Figuren sind je zwei Kurvenzüge eingetragen. Für die Punkte ● bedeutet in beiden Fällen die Abszisse auffallende Lichtenergie, für die Kreuze × jedoch absorbierte Lichtenergie. Zur Berechnung der absorbierten Lichtenergie wurde jeweils die für ein Zeitintervall

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Kristallmaterial	Verfärbungsdauer durch Röntgenlicht	Absorptionskonstante des unerregten Kristalls	Halbwertsbreite des unerregten Kristalls	Dem entspricht eine Zahl der Dispersionselektronen pro cm^3	Es wurden im Bandenmaximum zur Absorption gebracht		Dadurch sank die Absorptionskante um den Betrag	Das von Licht durchstrahlte Volumen	Dem entspricht die Zahl der ausgeschiedenen Dispersionselektronen	Zum Ausscheiden eines Dispersionselektrons braucht man an Quanten	Davon entfielen:	
					cal	Quanten					irreversibel auf Entfärbung	reversibel auf Erregung
	Stdn.	cm^{-1}	mμ				cm^{-1}	cm^3			%	%
65. NaCl synth.	½	2,18	94	$8{,}1 \cdot 10^{15}$	$5{,}6 \cdot 10^{-6}$	$5{,}48 \cdot 10^{13}$	0,3	0,019	$2{,}1 \cdot 10^{13}$	2,7		
65. NaCl synth.	2	5,1	90	18,2	9,1	8,86	0,4	0,028	4,0	2,2		
65. NaCl synth.	8	6,4	92	23,2	7,2	7,02	0,9	0,008	2,6	2,7		
11. NaCl synth.	4	2,9	100	11,5	7,4	7,24	0,46	0,019	3,5	2,1	> 90	< 10
11. NaCl synth.	4	2,3	96	8,7	5,9	5,78	0,4	0,018	2,7	2,1		
40. NaCl synth.	2	1,5	96	5,6	5,25	5,15	0,3	0,022	2,5	2,0		
40. NaCl synth.	8	5,7	89	20,2	7,56	7,43	0,6	0,016	3,4	2,2		
39. NaCl nat.	8	2,8	86	9,6	7,55	7,42	0,2	0,026	1,8	4,1	17	83
64. NaCl synth. rasch abgekühlt	½	2,8	95	10,5	6,73	6,6	0,6	0,018	4,1	1,6	67	33
64. NaCl synth. rasch abgekühlt	2	5,7	97	21,8	7,14	7,0	0,6	0,010	2,3	3,0	68	32
64. NaCl synth. rasch abgekühlt	8	11,2	88	39,2	9,7	9,5	0,8	0,010	2,8	3,4	67	33
55. NaCl + 0,0025 Tl	½	1,2	92	4,4	3,8	3,71	0,3	0,019	2,1	1,8	> 90	< 10
55. NaCl + 0,0025 Tl	2	4,1	90	14,6	7,6	7,43	0,8	0,015	4,3	1,7		
55. NaCl + 0,0025 Tl	8	5,9	96	22,2	11,0	10,8	1,2	0,015	6,8	1,6	84	16
56. NaCl + 0,01 Tl	½	2,2	95	8,2	6,95	6,8	0,4	0,024	3,6	1,9	78	22
56. NaCl + 0,01 Tl	2	6,1	98	23,4	7,55	7,4	0,6	0,010	2,3	3,2	67	33
56. NaCl + 0,01 Tl	8	14,8	94	54,8	7,45	7,3	1,2	0,004	1,8	4,0	65	35
57. NaCl + 0,05 Tl	½	2,1	89	7,4	5,61	5,5	0,47	0,018	3,0	1,8	85	15
57. NaCl + 0,05 Tl	2	5,5	92	20,0	7,44	7,3	0,8	0,010	2,9	2,5		
57. NaCl + 0,05 Tl	8	13,1	93	48,1	9,68	9,5	1,4	0,008	4,1	2,3	> 90	< 10
58. NaCl + 0,1 Tl	½	2,0	97	7,7	10,8	10,6	0,6	0,020	4,6	2,3		
60. NaCl + 0,5 Tl	8	9,0	99	35,0	7,35	7,2	2,0	0,007	5,5	1,3		

gültige mittlere Absorptionskonstante benutzt. Diese Absorptionskonstante ist der Ordinate direkt zu entnehmen.

Die Fig. 2 bezieht sich auf einen Kristall mit ganz überwiegender Entfärbung, nämlich einen synthetischen K Cl-Kristall bei Zimmertemperatur. Bei diesem Kristall war keinerlei Erregung vorhanden, vgl. später § 6. Die Abnahme der Absorptionskonstante oder der Zahl der optisch wirksamen Elektronen erfolgt proportional der absorbierten Lichtenergie. Ganz anders in Fig. 3 und 4. Dort wurde ein synthetischer Na Cl-Kristall mit merklicher Erregung (25 %) und ein natürlicher mit überwiegender Erregung (85 %) benutzt. In beiden Fällen sinkt die Absorptionskonstante oder der Bestand an optisch wirksamen Elektronen merklich langsamer als proportional zur absorbierten Lichtenergie. Die Abweichung von der Proportionalität ist bei dem natürlichen Kristall mit überwiegender Erregung (Fig. 4) am größten. Trotzdem darf man deswegen noch nicht die Erregung als die Ursache der mangelnden Proportionalität ansprechen. Für diese Auffassung spricht erst der in Fig. 5 folgende Versuch. Bei diesem ist wiederum der natürliche Na Cl-Kristall mit überwiegender Erregung benutzt, doch ist seine Erregung nach je einer Minute Bestrahlungszeit durch Einwirkung langwelligen Lichtes beseitigt worden. Durch diese Beseitigung der Erregung ist auch hier eine Proportionalität zwischen der Zahl der als optisch wirksam ausscheidenden Elektronen und der absorbierten Lichtenergie erzielt.

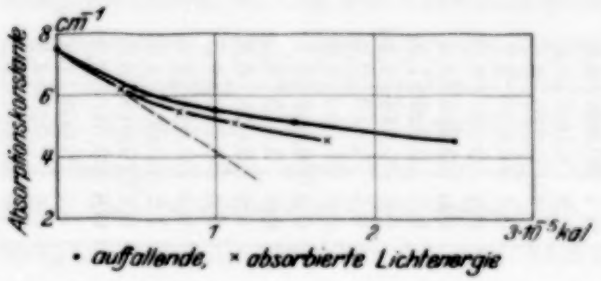


Fig. 3. Entfärbung eines synthetischen Na Cl-Kristalls mit kleiner Erregbarkeit.

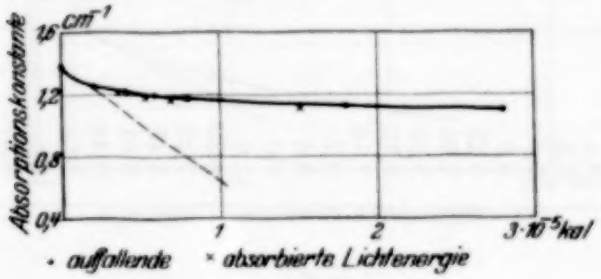


Fig. 4. Entfärbung eines natürlichen Na Cl-Kristalls mit großer Erregbarkeit.

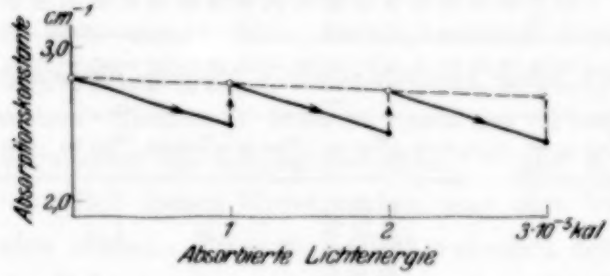


Fig. 5. Entfärbung eines natürlichen Na Cl-Kristalls mit großer Erregbarkeit bei der Benutzung der Rotbestrahlung.

Die Ergebnisse dieses Paragraphen sind bei allen weiteren Messungen berücksichtigt worden. Ich habe mich fortan auf die Einstrahlung kleiner Lichtenergien zum Zwecke der Entfärbung und Erregung beschränkt. Denn nach den Fig. 2 bis 4 kann man in diesem Grenzfall in allen Fällen die Zahl der als optisch wirksam ausscheidenden Elektronen mit der absorbierten Lichtenergie proportional setzen. Dieser Kunstgriff hat sich durchaus bewährt. Man wird in den folgenden Paragraphen die zum Ausscheiden eines wirksamen Elektrons erforderliche Zahl der Quanten erheblich kleiner und vor allem konstanter finden als in der Spalte 11 der Tabelle 1.

§ 6. Entfärbung und Erregung verschiedener NaCl- und KCl-Kristalle in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge des absorbierten Lichtes. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt. Die Zahlen der elften Spalte zeigen trotz der Verschiedenheit des Materials und der Beobachtungstemperatur übereinstimmend ein wichtiges Ergebnis: Die zum Ausscheiden eines optisch wirksamen Elektrons erforderliche Zahl absorbierter Lichtquanten ist in allen Fällen von der eingestrahlten Wellenlänge unabhängig. Man braucht zum Ausscheiden eines optisch nachgewiesenen Elektrons stets die gleiche Anzahl Quanten, gleichgültig, wo der in Fig. 1 schraffierte Wellenlängenbereich innerhalb der Absorptionsbande gelegen ist. Die Zahl der Quanten schwankt im Mittel der einzelnen Reihen zwischen 1,3 und 1,8. Dabei bekommt man die kleinste Abweichung von der Zahl 1 (Quantenäquivalent) sowohl in dem Grenzfall stark überwiegender Entfärbung (KCl bei Zimmertemperatur) wie auch in dem anderen Grenzfall stark überwiegender Erregung (natürliches NaCl bei Zimmertemperatur).

§ 7. Diskussion der Meßergebnisse. Wir haben bisher stets nur von der Zahl der optisch als wirksam nachgewiesenen Elektronen gesprochen. Diese Zahl kann im Sinne der klassischen Dispersionstheorie mit der Zahl der Absorptionszentren (hier also der Na-Atome in irgendwelcher Gitterbindung) übereinstimmen. Doch können beide durch einen von 1 nicht weit verschiedenen Faktor verknüpft sein. Das ist in heutiger Ausdrucksweise eine Frage der „Übergangswahrscheinlichkeit". Die von uns in Tabelle 2 und 3, Spalte 11, gefundenen Zahlen zwischen 1,3 und 1,8 finden ihre einfachste Deutung, wenn man die Zahl der optisch wirksamen Elektronen mit der Zahl der aus Alkaliatomen bestehenden Zentren gleich setzt. In diesem Falle läßt sich das ganze in den Tabellen enthaltene Zahlenmaterial in folgende zwei Sätze zusammenfassen:

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Wellenlänge des absorbierten Lichtes	Verfärbungsdauer durch Röntgenlicht	Absorptionskonstante des unerregten Kristalls	Halbwertsbreite des unerregten Kristalls	Dem entspricht eine Zahl der Dispersionselektronen pro cm^3	Es wurden in der Absorptionsbande zur Absorption gebracht:		Dadurch sank die Absorptionskonstante um den Betrag	Das vom Licht durchstrahlte Volumen des Kristalls	Dem entspricht die Zahl der ausgeschiedenen Dispersionselektronen	Zum Ausscheiden eines Dispersionselektrons braucht man an Quanten	Davon entfielen:	
					cal	Quanten					irreversibel auf Entfärbung	reversibel auf Erregung
	Stdn.	cm^{-1}	mμ				cm^{-1}	cm^3			%	%
NaCl synthetisch bei Zimmertemperatur												
440	8	1,91	95	$6{,}2 \cdot 10^{15}$	$1{,}99 \cdot 10^{-6}$	$1{,}86 \cdot 10^{13}$	0,15	0,025	$1{,}23 \cdot 10^{13}$	1,5	90	10
460		1,39		4,5	1,87	1,84	0,14		1,15	1,6		
480		1,36		4,4	2,05	2,1	0,18		1,47	1,4		
500		1,85		6,0	1,62	1,65	0,14		1,15	1,4		
NaCl synthetisch bei 100° C												
440	8	2,32	98	$9{,}0 \cdot 10^{15}$	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$	$1{,}78 \cdot 10^{13}$	0,21	0,019	$1{,}31 \cdot 10^{13}$	1,4	100	0
460		3,71		14,4	5,9	5,8	0,70		4,36	1,3		
500		3,76		14,6	7,1	7,2	0,90		5,6	1,3		
NaCl natürlich bei Zimmertemperatur												
440	8	2,38	84	$8{,}1 \cdot 10^{15}$	$2{,}67 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{13}$	0,28	0,019	$1{,}86 \cdot 10^{13}$	1,3	15	85
460		2,53		8,6	2,85	2,8	0,32		2,12	1,3		
480		2,39		8,1	1,92	1,97	0,23		1,53	1,3		
500		2,39		8,1	2,02	2,06	0,23		1,53	1,3		
NaCl natürlich bei 200° C												
440	8	0,78	96	$2{,}9 \cdot 10^{15}$	$2{,}03 \cdot 10^{-6}$	$1{,}9 \cdot 10^{13}$	0,12	0,033	$1{,}49 \cdot 10^{13}$	1,3	100	0
460		0,88		3,3	1,83	1,8	0,10		1,24	1,4		
480		0,96		3,6	2,46	2,53	0,15		1,86	1,3		
500		0,86		3,2	2,06	2,10	0,12		1,49	1,4		

1. Man kann die Produkte des photographischen Elementarprozesses in Alkalihalogeniden (die „Fremdfärbung erster Art“) durch absorbiertes Licht reversibel durch „Erregung“ oder irreversibel durch „Entfärbung“ beseitigen. Dazu ist, unabhängig von der Wellenlänge des absorbierten Lichtes und der Temperatur des Kristalls, für je ein Zentrum (Alkaliatom in loser Gitterbindung) im Grenzfall ein Lichtquant erforderlich, solange man sich auf kleine Lichtenergien beschränkt.

2. Der auf reversible Erregung bzw. irreversible Entfärbung entfallende Bruchteil der durch Lichtabsorption ausscheidenden Zentren kann, je nach Kristallbeschaffenheit und Temperatur, zwischen 100 und 0 % variieren. Die höchsten Werte der Erregung finden sich in natürlichen Kristallen oder in synthetischen Kristallen tiefer Temperatur, in bester Übereinstimmung mit einer schon früher im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchung*.

* Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **39**, 636, 1926.

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Wellenlänge des absorbierten Lichtes	Verfärbungsdauer durch Röntgenlicht	Absorptionskonstante des unerregten Kristalls	Halbwertsbreite des unerregten Kristalls	Dem entspricht eine Zahl der Dispersionselektronen pro cm^3	Es wurden in der Absorptionsbande zur Absorption gebracht:		Dadurch sank die Absorptionskonstante um den Betrag	Das vom Licht durchstrahlte Volumen des Kristalls	Dem entspricht die Zahl der ausgeschiedenen Dispersionselektronen	Zum Ausscheiden eines Dispersionselektrons braucht man an Quanten	Davon entfielen:	
					cal	Quanten					irreversibel auf Entfärbung	reversibel auf Erregung
	Stdn.	cm^{-1}	mμ				cm^{-1}	cm^3			%	%
KCl synthetisch bei Zimmertemperatur												
500	4	1,77	90	$4{,}62 \cdot 10^{15}$	$9{,}14 \cdot 10^{-6}$	$9{,}7 \cdot 10^{13}$	0,75	0,034	$6{,}7 \cdot 10^{13}$	1,4	100	0
520		1,74		4,54	12,7	14,0	1,03		9,2	1,5		
540		1,74		4,54	18,7	21,4	1,58		14,0	1,5		
560		1,98		5,16	17,3	20,6	1,60		14,3	1,4		
580		1,85		4,83	16,8	20,1	1,50		13,3	1,5		
600		1,80		4,70	12,9	16,5	1,19		10,6	1,5		
KCl synthetisch bei — 186° C												
500	4	1,61	72	$3{,}41 \cdot 10^{15}$	$1{,}41 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{13}$	0,20	0,020	$0{,}85 \cdot 10^{13}$	1,7	75	25
560		1,55		3,28	1.43	1,7	0,24		1,02	1,6		
600		1,56		3,30	1,36	1,74	0,22		0,94	1,8		

Die bisher veröffentlichten Messungen zeigen den Einfluß der Erregung auf das Absorptionsspektrum mit einer Ausnahme stets an NaCl-Kristallen. Durch Wahl hinreichend tiefer Temperatur läßt sich der Einfluß der Erregung auf anderen Alkalihalogeniden vorführen. Ich bringe als Beispiel in der Fig. 6 die Absorptionskurve von synthetischem KCl bei — 186° C.

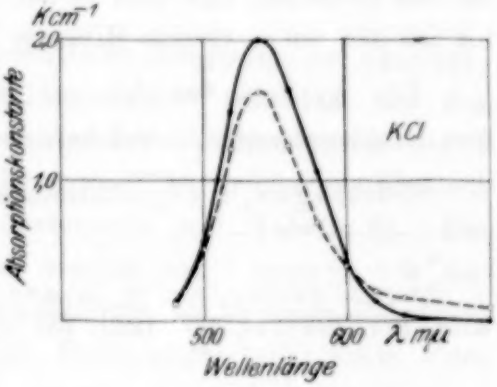


Fig. 6. Absorptionskurve eines unerregten und erregten KCl-Kristalls bei — 186°.

In dieser Weise gedeutet sprechen die Ergebnisse dieser Arbeit durchaus zugunsten der Auffassung, daß die „Fremdfärbung erster Art" in den Alkalihalogeniden Alkaliatomen in irgendwelcher Bindung an Kristallgitter zuzuschreiben ist. Im Falle der Zusammenballung der Alkaliatome zu größeren Komplexen dürften die einfachen in dieser Arbeit gefundenen numerischen Beziehungen kaum verständlich sein.

§ 8. Verhältnis von Erregung zur Entfärbung. Gemäß § 1 betrachten wir Erregung und Entfärbung als Folgen des gleichen Primärprozesses, nämlich der lichtelektrischen Elektronenabspaltung von Alkali-

metallatomen. Die Folgeprozesse verschieben sich zum Teil zugunsten der irreversiblen Entfärbung (wahrscheinlich Wiederherstellung negativer Chlorionen) durch Gitterfehler und hohe Temperaturen. Bei synthetischen Kristallen läßt sich das Optimum der Erregbarkeit durch eine bestimmte Konzentration von Fremdionen erzielen. Und zwar ist es die gleiche Konzentration, die nach meiner letzten Arbeit* zur maximalen Verfärbbarkeit führt. In dieser Beziehung bleiben meine jetzigen Ergebnisse in Übereinstimmung mit allen früheren Arbeiten des Instituts. Doch haben wir eine andere Angabe als irrtümlich zu berichtigen**. Man hat von verschiedenen Seiten die Alkalihalogenide mit Fremdfärbung erster Art in einer Reihe abnehmender Haltbarkeit im Licht geordnet. Diese Reihe stellt aber nichts weiter dar als die Ordnung der verfärbten Alkalihalogenide nach steigenden Wellen ihres Absorptionsmaximums. Je langwelliger die Absorptionsbande liegt, desto mehr fällt sie in die Spektralgebiete, in denen unsere künstlichen Lichtquellen und das Tageslicht große Energien haben. Von diesen Kristallen wird erheblich mehr Licht absorbiert als von den anderen. Sie werden zwar stark entfärbt, aber der einzelne Elementarakt verlangt auch hier nur ein Lichtquant.

§ 9. Die Zusammenfassung findet sich in den letzten drei Absätzen des § 7.

Zum Schlusse danke ich Herrn Prof. Pohl für die Anregung und für das fördernde Interesse an der Arbeit. Auch Herrn Dr. W. Flechsig bin ich für die wertvolle Hilfe zu Dank verpflichtet.

Die Apparate wurden aus Mitteln beschafft, die Herr Prof. Pohl dem Elektrophysikausschuß verdankt.

Göttingen, I. Physikalisches Institut, November 1929.

---

* l. c.

** P. L. Bailey, l. c. R. Ottmer, ZS. f. Phys. **46**, 798, 1928; K. Przibram, Wien. Ber. **135** [2a], 213, 1926; **137** [2a], 409, 1928.

Über die Messung schwacher Wechselströme mit Hilfe von Tellur–Platin-Thermoelementen*.

Von **Horst Teichmann** in Dresden.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Dezember 1929.)

Es wird die Herstellung von Te-Pt-Thermoelementen beschrieben und eine hochempfindliche Vorrichtung zur Messung schwacher Wechselströme angegeben.

Die auf thermischer Grundlage beruhenden Meßinstrumente für schwache Wechselströme haben den Vorteil, in weitgehendem Maße von der Frequenz und der Kurvenform des zu untersuchenden Stromes unabhängig zu sein und eine Eichung mit Gleichstrom zu gestatten.

Die vom Wechselstrom erzeugte Joulesche Wärme zum Hervorrufen einer Thermospannung zu benutzen, geht auf Klemenčič** zurück. Zwei dünne Drähte aus Eisen und Konstantan umschlingen sich kreuz-

Fig. 1.

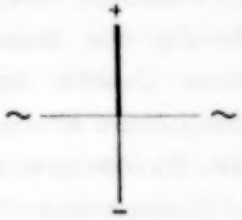


Fig. 2.

förmig (Thermokreuz, Fig. 1). Eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit (bis zum 25fachen) konnte Lebedew*** erzielen, der das Thermokreuz ins Vakuum brachte und dadurch Wärmeverluste durch Konvektion ausschaltete. Auf ihm fußt Brandes****, welcher ein Element mit sehr geringem Eigenverbrauch konstruierte (vgl. Tabelle 2). Die technisch am meisten verwendete Form stammt von Voege†, der das Klemenčičsche Thermokreuz insofern abänderte, als er einen Heizdraht aus einem einzigen Metall durch die eine Berührungs- (Löt-) Stelle eines Thermoelementes führte (Fig. 2). Er konnte so das bei der Eichung mit Gleichstrom störende Auftreten von Peltiereffekten auf ein Minimum herabdrücken. Eine andere Konstruktion, die diesen Nachteil auch ver-

* Vorgetragen auf der Gautagung Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Breslau vom 11. und 12. Januar 1930.

** J. Klemenčič, Wied. Ann. **35**, 529, 1889.

*** P. Lebedew, Ann. d. Phys. **9**, 209, 1902.

**** H. Brandes, Phys. ZS. **6**, 503, 1905.

† W. Voege, Elektrot. ZS. **27**, 467, 1906.

meidet, gibt Gerlach* an. Er trennt Heiz- und Thermokreis dadurch, daß er den Wechselstrom durch dünne Metallstreifen schickt, die die Joulesche Wärme durch Strahlung auf eine Paschensche Thermosäule übertragen. Diese steht ihnen möglichst nahe, aber durch den Zwischenraum isoliert gegenüber. Auf dem gleichen Prinzip beruht das bereits 1904 von Duddell** angegebene Thermogalvanometer.

Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit gestaltet sich sehr schwierig, weil einer x-mal größeren Thermospannung nur ein $\sqrt{x}$-mal stärkerer Wechselstrom entspricht. Die Vorteile der Wechselstrommeßvorrichtungen auf thermischer Grundlage beruhen ja gerade auf der durch das Joulesche Gesetz bedingten quadratischen Abhängigkeit:

$$i^2 = k^2 . E_{th}, \tag{1}$$

worin i die Stromstärke des Wechselstromes, E_{th} die durch diesen hervorgerufene Thermospannung und k einen durch Eichung zu ermittelnden Proportionalitätsfaktor bedeuten.

Es gelingt trotzdem, eine höhere Empfindlichkeit zu erzielen: einmal durch Vergrößerung der Anzahl der Thermoelemente unter Benutzung möglichst dünner Drähte, und weiterhin durch Verwendung solcher Metalle, die eine höhere thermoelektrische Kraft besitzen.

Wertheim-Salomonson*** schaltet je fünf Thermoelemente aus 21 μ-Eisen- und Konstantandrähten in die Zweige einer Wheatstoneschen Brücke. Er erzielt dadurch zwei Vorteile, nämlich die erwähnte Empfindlichkeitssteigerung und durch Abgleichen der Brücke (mit Hilfe eines Zusatzwiderstandes in einem Zweig) die vollständige Elimination des Wechselstromes aus dem Thermokreis. Eine gleiche, noch etwas empfindlichere Thermobrücke gibt Schering**** an, der in jedem Brückenzweig acht Thermoelemente aus 15 μ starken Manganin- und Konstantandrähten verwendet. Der Benutzung einer beliebig hohen Anzahl von Thermoelementen setzt das damit verknüpfte Anwachsen des inneren Widerstandes der Meßvorrichtung eine obere Grenze.

Den zweiten Weg beschreitet Austin†. Er schickt den Wechselstrom durch ein Tellur–Platin-Thermoelement, das eine zehnmal größere thermoelektrische Kraft aufweist als die bisher verwendeten Eisen- bzw. Manganin–Konstantan-Elemente. Er muß allerdings den Nachteil mit in

---

* W. Gerlach, Phys. ZS. **13**, 589, 1912.
** W. Duddell, Phil. Mag. (6) **8**, 91, 1904.
*** J. K. A. Wertheim-Salomonson, Phys. ZS. **7**, 463, 1906.
**** H. Schering, ZS. f. Instrkde. **32**, 69 und 101, 1912.
† L. W. Austin, Phys. ZS. **12**, 1226, 1911.

Kauf nehmen, daß ein dem Spannungsabfall längs des Elementes proportionaler Wechselstrom in den Thermokreis übertritt.

Im folgenden wird eine Meßvorrichtung beschrieben, die die Vorteile beider Wege zu vereinigen sucht, eine Thermobrücke aus Tellur–Platin-Elementen.

Eigenschaften des Tellurs. Für unseren Zweck sind in erster Linie die elektrischen und mechanischen Eigenschaften des Tellurs von Interesse; letztere, weil sie für die Verarbeitung und Haltbarkeit wichtig sind. Das Verhalten des Tellurs läßt auf das Auftreten zweier allotroper Modifikationen schließen. Darauf ist von Toepler* bei Messungen der Volumenänderung während des Schmelzens und später von Haken** auf Grund thermoelektrischer Untersuchungen hingewiesen worden. Oberhalb von 354° C befindet sich die β-Modifikation, deren thermoelektrische Kraft gegen Platin durchschnittlich 400 Mikrovolt pro Grad beträgt, im stabilen Zustand. Durch rasche Abkühlung von geschmolzenem Tellur gelingt es, Tellur-β auch bei Zimmertemperatur zu erhalten, ohne daß — wie Lange und Heller*** gezeigt haben — eine allmähliche Umwandlung eintritt. Der Widerstand von Tellur-β ist etwa einhundertmal größer als der der α-Modifikation. Dafür besitzt diese eine geringere Thermokraft (150 Mikrovolt pro Grad). Für Thermoelemente, mit denen man möglichst schwache Wechselströme messen will, wird der β-Modifikation der Vorzug zu geben sein. Das Tellur ist in beiden Modifikationen außerordentlich spröde und brüchig. Daher läßt es sich nur schwer zu dünnen Drähten und Stäben verarbeiten.

Herstellung der Thermobrücken. Für die Messung schwacher Wechselströme ist es vorteilhaft, die Masse und damit die Wärmekapazität der einen Berührungsstelle der Metalle im Thermoelement möglichst klein zu machen, um eine große Temperaturdifferenz zwischen den beiden Berührungsstellen zu erhalten. Theoretisch ist eine beliebige Verfeinerung in dieser Richtung denkbar, praktisch wird ihr durch die mechanischen Eigenschaften der verwendeten Metalle ein Ziel gesetzt.

Wie wir gesehen haben, verhält sich Tellur in dieser Hinsicht besonders ungünstig. Eine Verwendung von blanken Tellurdrähten, wie sie Taylor**** durch Schmelzen des Metalls in Glasröhren, Ausziehen der Röhren samt des Metalls zu feinen Kapillaren und schließlich Abätzen

---

* M. Toepler, Wied. Ann. **53**, 343, 1894.
** W. Haken, Ann. d. Phys. **32**, 291, 1910.
*** B. Lange und W. Heller, Phys. ZS. **30**, 419, 1929.
**** G. F. Taylor, Phys. Rev. **23**, 655, 1924.

des Glases mit Flußsäure erhielt, oder wie sie Pfund* durch tangentiales Schleudern einer Schmelze auf eine kalte, ebene Glasplatte herstellte, schien aus Haltbarkeitsgründen nicht ratsam. Es kam daher ein anderes Verfahren zur Verwendung, welches Haken (l. c.) und neuerdings Lange und Heller (l. c.) ausgebildet haben, und das in dieser Hinsicht mehr befriedigt. Das Tellur wird in einer Wasserstoff- bzw. Stickstoffatmosphäre geschmolzen und mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe in kalte Röhren aus Quarz oder Jenaer Hartglas gesaugt. Durch die rasche Abkühlung bleibt die β-Modifikation erhalten. Die Rohrwandung gewährt der Tellurmasse einen genügenden mechanischen Halt.

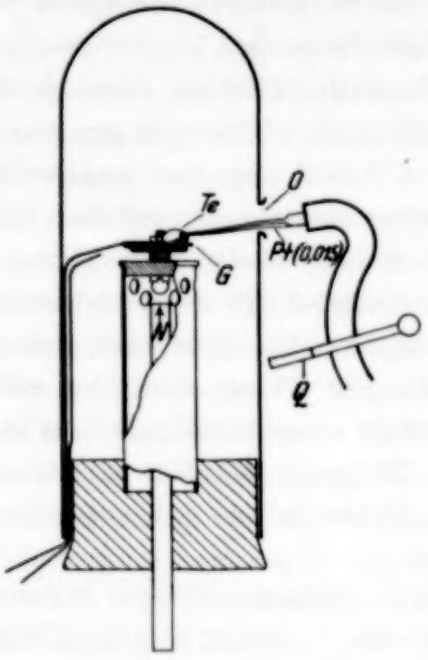


Fig. 3.

Fig. 4.

Zum Schmelzen des Tellurs dient der in Fig. 3 dargestellte Ofen, durch den während des Betriebes Stickstoff aus einer Stahlbombe unter 0,2 Atm. Druck geblasen wird. Das Tellur** liegt auf einer Glimmerplatte *G*, unter der sich ein Heizkörper aus Chromnickelband befindet. Wenn es geschmolzen ist, wird durch die Öffnung *O* eine dünnwandige Glaskapillare aus Supremaxglas mit einer lichten Weite von 0,2 bis 0,3 mm, in deren vorderes Ende ein 15 μ starker Platindraht etwa 1 mm weit hineingesteckt ist, in die Schmelze eingeführt, ein kurzer

* A. H. Pfund, Phys. ZS. **13**, 870, 1912.

** Das Tellur stellte mir in dankenswerter Weise die Firma E. Merck, Darmstadt, zur Verfügung.

Druck auf den Quetschhahn Q, der die Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe herstellt, ausgeübt, dadurch Tellur eingesaugt und die gefüllte Kapillare sofort wieder entfernt. In einer Länge von rund 5 mm von dem Ende aus gerechnet, das mit dem 15 μ-Platindraht versehen ist, wird die Kapillare abgebrochen und ein 0,2 mm starker, in einem kleinen Gasflämmchen glühend gemachter Platindraht an der Luft in das andere Ende der Kapillare eingeführt. Auf beiden Seiten ist ein vorzüglicher Kontakt zwischen Tellur und Platin gewährleistet. Damit ist das Thermoelement (Fig. 4) fertiggestellt.

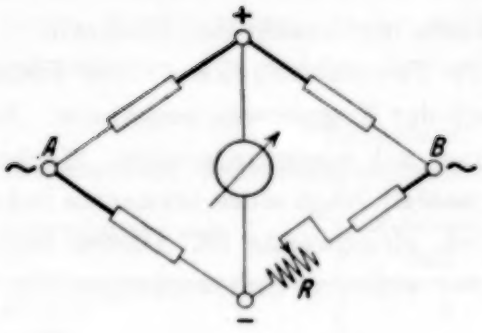


Fig. 5

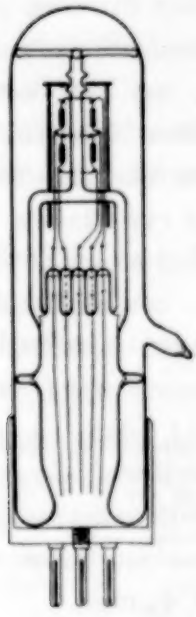


Fig. 6.

Beim Durchgang eines Stromes erfährt die Berührungsstelle I der beiden Metalle infolge ihrer geringeren Wärmekapazität eine größere Temperaturerhöhung als die mit II bezeichnete. Diese Temperaturdifferenz bedingt das Entstehen der Thermospannung.

Vier bzw. zwanzig nach dem eben geschilderten Verfahren hergestellte Thermoelemente werden in die vier Zweige (in jeden ein bzw. fünf) einer Wheatstoneschen Brücke geschaltet (Fig. 5). Der Wechselstrom wird an den Brückenpunkten A und B zugeführt, an denen verschiedene Pole der Thermoelemente zusammenstoßen. Zwischen den anderen beiden Brückenpunkten bildet sich dann die Thermospannung aus, und zwar in unserem Falle so, daß die Berührungsstellen großer Wärmekapazität positiv gegenüber denen geringer erscheinen. R ist der Zusatzwiderstand, der notwendig ist, um den Wechselstrom vom Thermostromkreis fernzuhalten.

Er muß möglichst induktions- und kapazitätsfrei sein. Eine praktische Ausführungsform (Thermobrücke mit vier Elementen) zeigt Fig. 6. Die Thermoelemente sind sowohl mit dem 0,2 mm als auch mit dem 15 μ starken Platindraht an Halter aus 0,2 mm starkem Platindraht, die ihrerseits in der aus der Figur ersichtlichen Weise in den Glasträger eingeschmolzen sind, angelötet. Dieser ist an einem Fuße mit fünf Durchführungen befestigt, das Ganze in eine Glasröhre von 35 mm lichter Weite eingeblasen*. Die Röhren werden unter Vorschaltung einer in flüssige Luft tauchenden Ausfriertasche auf 10^{-6} mm Hg evakuiert und dabei vier Stunden auf 150° C erhitzt. Nach eintägigem Pumpen sind sie abgeschmolzen und mit Piceïn in einen fünfpoligen Sockel eingekittet worden, um ein bequemes und sicheres Schalten zu ermöglichen. Die angegebene Konstruktion gestattet den Zusatzwiderstand außerhalb des Vakuums hinzuzuschalten. Die Thermoelemente sind mit einem blanken Zylinder aus dünnem Kupferblech umgeben, der sie gegen Wärmestrahlung von außen schützt. Die Thermobrücke mit 20 Elementen unterscheidet sich von der abgebildeten nur durch die Anzahl der Elemente.

Eigenschaften der Te–Pt-Thermobrücken. Die Eichung erfolgte zuerst mit Gleichstrom nach der Kompensationsmethode. Es zeigte sich bald, daß sie einer Eichung mit niederfrequentem Wechselstrom ($\nu = 50$ Hertz), dessen Spannungsabfall längs eines bekannten induktionsfreien Widerstandes gemessen wird, gleichwertig ist. Diesem bequemeren Verfahren ist daher im Laufe der weiteren Untersuchungen der Vorzug gegeben worden.

Zur Bestimmung der Thermospannung dienten Instrumente von Siemens & Halske, und zwar: ein Zeigergalvanometer mit Band-

Tabelle 1.
Messung an einer Te–Pt-Thermobrücke mit 4 Elementen.

i (Amp.) Wechselstrom	$k = \frac{i}{\sqrt{E_{th}}}$ $\frac{\text{Amp.}}{\sqrt{\text{Mikrovolt}}}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}23 \cdot 10^{-4}$
5	1,23
$1 \cdot 10^{-3}$	1,24
5	1,26
$1 \cdot 10^{-2}$	1,26
2	1,53

* Die Herstellung und das Einschmelzen der Füße führte Herr Glasbläsermeister M. Möbius, Dresden-A. 24, aus.

aufhängung und einem inneren Widerstand von 432 Ohm (Empfindlichkeit 2,31 . 10 Amp./Skt.) und ein Spiegelgalvanometer mit einem Systemwiderstand von 300 Ohm (Empfindlichkeit $0{,}8 \cdot 10^{-9}$ Amp./Skt. bei 1 m Skalenabstand).

Das in der Tabelle 1 angeführte Beispiel zeigt, daß die eingangs erwähnte quadratische Abhängigkeit (1) von den Te–Pt-Thermobrücken bis zu einer Belastung von 0,01 Amp. gut erfüllt wird. Die Abweichungen, die sich dann bemerkbar machen, sind auf eine Erwärmung der zweiten Berührungsstelle (vgl. Fig. 4, II) durch den verhältnismäßig starken Strom zurückzuführen.

Die Brücken können wechselstromseitig bis zu 0,05 Amp. ohne Gefahr belastet werden. Bei 0,07 Amp. brennen sie durch.

Nach der ersten starken Belastung mit 0,05 Amp. steigt die Empfindlichkeit um etwa 5% an. Dann bleibt sie bis auf Schwankungen von 2% (Beobachtungszeit zwei Monate) konstant.

Um einen Vergleich mit den bisher konstruierten Meßvorrichtungen für schwache Wechselströme zu ermöglichen, ist in der Tabelle 2 von den Konstruktionen, für welche die in den betreffenden Abhandlungen

Tabelle 2.

Meßvorrichtung nach	Innerer Widerstand Ohm	k $\frac{\text{Amp.}}{\sqrt{\text{Mikrovolt}}}$	Wattverbrauch pro Mikrovolt Thermospannung
1. Brandes*	4	$4{,}18 \cdot 10^{-4}$	$7{,}0 \cdot 10^{-7}$
2. Voege**	4	14,00	78,4
3. Austin***	32	1,64	8,6
4. Gerlach****	1,1	25,16	69,2
5. Wertheim-Salomonson†	60,1	3,65	80,1
6. Schering††	100	0,42	1,8
7. Hartmann & Braun†††	100	0,54	2,9
8. Siemens & Halske††††	65	1,12	8,1
9. Te–Pt-Thermobrücke, 4 Elemente	130	1,24	19,7
10. Te–Pt-Thermobrücke, 20 Elemente	1100	0,27	7,9

* H. Brandes, Phys. ZS. **6**, 503, 1905.
** W. Voege, Elektrot. ZS. **27**, 467, 1906.
*** L. W. Austin, Phys. ZS. **12**, 1226, 1911.
**** W. Gerlach, ebenda **13**, 589, 1912.
† J. K. A. Wertheim-Salomonson, ebenda **7**, 463, 1906.
†† H. Schering, ZS. f. Instrkde. **32**, 69 und 101, 1912.
††† Thermobrücke nach Schering; Hartmann & Braun, Grüne Liste 1928, S. 66.
†††† Siemens & Halske, Handliste, Ausgabe 1926, S. 57.

mitgeteilten Daten ausreichen, die Wechselstromstärke angegeben, die im Heiz- (Wechselstrom-) Kreis fließen muß, um eine Thermospannung von $1 \cdot 10^{-6}$ Volt zu erzeugen [Proportionalitätsfaktor k der Gleichung (1)]. Als Vergleichsspannung ist 1 Mikrovolt gewählt worden, weil diese Größe auf jeden Fall mit den zurzeit gebräuchlichen Spiegelgalvanometern verschiedener Firmen meßbar ist, und somit k nahezu die Wechselstromstärke darstellt, die mit der betreffenden Meßvorrichtung gerade noch festgestellt werden kann.

Um die Ausschläge des jeweils benutzten Galvanometers, die ein Maß für die Stromstärke i_{th} im Thermokreis darstellen, auszuwerten, bedarf es noch der Kenntnis von dessen innerem Widerstand (R_g), der stets am Instrument angegeben wird, und des inneren Widerstandes der Meßvorrichtung R_m, der deshalb in der Tabelle 2 angeführt ist. Für die Thermospannung gilt dann:

$$E_{th} = i_{th} \cdot (R_g + R_m). \qquad (2)$$

Rechnet man die Thermospannung in Mikrovolt, so läßt sich der in der Tabelle 2 für den Faktor k der Gleichung (1) angegebene Wert unmittelbar verwenden.

Ein Vergleich der k-Werte zeigt, daß die Te–Pt-Thermobrücke aus 20 Elementen die größte Stromempfindlichkeit aufweist.

Dresden, Physik. Institut der Sächs. Techn. Hochschule, Nov. 1929.

Zur quantenmechanischen Behandlung des Kreiselproblems.

Von **H. B. G. Casimir** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 2. Dezember 1929.)

Das Intensitätsproblem für den symmetrischen und asymmetrischen Kreisel wird, im Anschluß an eine Arbeit von Klein, auf algebraischem Wege gelöst. Unsere Behandlungsweise ist eine direkte quantenmechanische Umdeutung der klassischen Mechanik des starren Körpers. Als ein weiteres Beispiel für eine solche Umdeutung wird der Kreisel mit eingebautem Schwungrad behandelt, obwohl diesem Problem wohl keine direkte physikalische Bedeutung zukommt.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten eines symmetrischen Kreisels sind nach der Matrizenmethode von Dennison*, nach der Wellenmechanik von Rademacher und Reiche**, sowie von Kronig und Rabi*** berechnet worden. Die Eigenfunktionen eines asymmetrischen Kreisels sind nach Wang**** Linearkombinationen endlich vieler Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels; daraus folgt, daß auch die Übergangswahrscheinlichkeiten sich als Linearkombinationen der Dennisonschen ausdrücken lassen. Vor kurzem hat nun aber Klein† das Problem nach einer neuen Methode in Angriff genommen und ist zu einer sehr direkten und einfachen Bestimmung der Energiewerte gelangt. Im folgenden wird versucht, auch das Intensitätsproblem in analoger Weise zu behandeln: Wir führen die Drehimpulskomponenten in bezug auf mitbewegte und feste Achsen sowie die Richtungskosinusse zwischen diesen beiden Achsenkreuzen ein und stellen ein System von Vertauschungsrelationen auf, von denen wir einerseits zeigen, daß sie, zusammen mit dem quantenmechanischen Bewegungsgesetz, zu Gleichungen führen, die vollständig mit den Gleichungen der klassischen Theorie korrespondieren, andererseits, daß sie von den in der Wellenmechanik auftretenden Differentialoperatoren befriedigt werden. Einen systematischen Weg, zu einem

---

* D. M. Dennison, Phys. Rev. **28**, 318, 1926. Dennisons Behandlung ist nicht ganz befriedigend; vgl. die Bemerkungen bei Kronig und Rabi.

** H. Rademacher und F. Reiche, ZS. f. Phys. **41**, 453, 1927.

*** R. de L. Kronig und I. I. Rabi, Phys. Rev. **29**, 263, 1927.

**** S. C. Wang, ebenda **34**, 243, 1929.

† O. Klein, ZS. f. Phys. **58**, 730, 1929.

solchen System zu gelangen, bietet uns bekanntlich, wie aus der Gleichheit der Rechenregeln für Vertauschungen und Klammerausdrücke hervorgeht, die Berechnung der Poissonschen Klammern dar. Die Bestimmung der Matrixdarstellung unserer Größen läßt sich ohne Schwierigkeit durchführen, wobei jede spezielle Rechnung fast ganz vermieden werden kann; insofern stellt also unsere Methode der früheren gegenüber eine erhebliche Vereinfachung dar. Außerdem aber dürfte sie ein nicht ganz uninteressantes Beispiel bilden zur Beleuchtung der korrespondenzmäßigen Begründung der Quantenmechanik; handelt es sich ja hier um eine unmittelbare quantenmechanische Umdeutung eines klassischen mechanischen Problems.

§ 1. Die Vertauschungsrelationen. Wir benutzen folgende Bezeichnungen:

P_1, P_2, P_3 Drehimpulskomponenten in bezug auf mitbewegte Achsen,
Q_1, Q_2, Q_3 Drehimpulskomponenten in bezug auf ruhende Achsen,
D_{ik} Komponenten des i-ten Einheitsvektors im mitbewegten System in Richtung der k-ten festen Achse,
A_1, A_2, A_3 Trägheitsmomente, bezogen auf das körperfeste System,
H Energie $= \frac{1}{2} \sum_i \frac{P_i^2}{A_i}$.

In der klassischen Mechanik gelten nun erstens die Eulerschen Gleichungen:

$$-\dot{P}_1 = \left(\frac{1}{A_2} - \frac{1}{A_3}\right) \cdot P_2 P_3, \tag{A}$$

zweitens die Bewegungsgleichungen für die D_{ik}:

$$-\dot{D}_{1k} = \frac{1}{A_2} \cdot D_{3k} P_2 - \frac{1}{A_3} \cdot D_{2k} P_3. \tag{B}$$

Die Q_k hängen mit den P_i zusammen nach der Gleichung:

$$Q_k = \sum_i D_{ik} P_i; \tag{C}$$

es gilt

$$\sum_i Q_i^2 = \sum_i P_i^2; \quad \sum_i D_{ik} D_{il} = \delta_k^l; \tag{D}$$

sie sind zeitlich konstant:

$$\dot{Q}_k = 0, \tag{E}$$

wie aus (A), (B) und (C) hervorgeht.

Indem wir nun zur Quantenmechanik übergehen und alle mechanischen Größen als Matrizen auffassen, werden wir außer den bekannten Relationen:

$$Q_1 Q_2 - Q_2 Q_1 = i h Q_3, \tag{I a}$$

$$\left.\begin{aligned} Q_1 D_{i2} - D_{i2} Q_1 &= i h D_{i3}, \\ D_{i1} Q_2 - Q_2 D_{i1} &= i h D_{i3}, \\ Q_1 D_{i1} - D_{i1} Q_1 &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{I b}$$

$$D_{ik} D_{lm} - D_{lm} D_{ik} = 0 \tag{I c}$$

und den Kleinschen

$$P_1 P_2 - P_2 P_1 = - i h P_3 \tag{II}$$

noch die folgenden Vertauschungsregeln annehmen:

$$Q_i P_k - P_k Q_i = 0, \tag{III a}$$

$$\left.\begin{aligned} P_1 D_{2k} - D_{2k} P_1 &= - i h D_{3k}, \\ P_2 D_{1k} - D_{1k} P_2 &= + i h D_{3k}, \\ P_1 D_{1k} - D_{1k} P_1 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{III b}$$

Aus dem allgemeinen quantenmechanischen Bewegungsgesetz

$$i h \dot{A} = A H - H A \tag{IV}$$

und den Relationen (II) folgt nun, wie Klein gezeigt hat:

$$- \dot{P}_1 = \left(\frac{1}{A_2} - \frac{1}{A_3}\right) \cdot \frac{P_2 P_3 + P_3 P_2}{2}, \tag{A*}$$

in möglichst engem Anschluß an die Gleichung (A). Aus (IV) und (III b) folgt weiter:

$$- \dot{D}_{1k} = \frac{1}{A_2} \cdot \frac{P_2 D_{3k} + D_{3k} P_2}{2} - \frac{1}{A_3} \cdot \frac{P_3 D_{2k} + D_{2k} P_3}{2} \tag{B*}$$

und aus (IV) und (III a) $\dot{Q}_k = 0$ in genauer Übereinstimmung mit (E). Weiter kann gezeigt werden, daß die Vertauschungsrelationen (I), (II), (III) mit den Gleichungen (C) verträglich sind, wenn wir außerdem noch die Gleichung (D) annehmen. In der Tat folgt aus (C) und den die Q_i nicht enthaltenden Gleichungen (I c), (II), (III b), daß die Q_i den Relationen (I a), (I b) und (III a) genügen.

Unsere Annahmen führen also zu Gleichungen, die genau mit den klassischen übereinstimmen, und insofern ist unsere Behandlungsweise mit dem üblichen quantenmechanischen Verfahren gleichberechtigt. Es

erhebt sich hier die Frage, inwieweit man im allgemeinen von vornherein sicher sein kann, daß derartige korrespondenzmäßige Verfahren alle zu denselben Ergebnissen führen werden und welchen Bedingungen sie dazu zu genügen haben. In unserem Falle läßt sich, ebenso wie bei Klein, ein direkter Beweis für die Äquivalenz mit der wellenmechanischen Behandlung ohne Schwierigkeit erbringen. Bei Klein wird gezeigt, daß der Schrödingeroperator sich schreiben läßt in der Form: $\frac{1}{2}\sum_i \frac{P_i^2}{A_i}$, wo die P_i gewisse Differentialoperatoren sind, die den Gleichungen (II) genügen. Wir haben außerdem nachzuweisen, daß zwischen ihnen und den Koordinatenfunktionen D_{ik} die Relationen (III b) bestehen; daraus folgt, wie oben gesagt, daß allen unseren Vertauschungsrelationen genügt wird, und der Beweis der Äquivalenz der beiden Verfahren läßt sich genau wie in der gewöhnlichen Punktmechanik erbringen. Daß diesem aber wirklich so ist, kann man durch direkte Ausrechnung leicht bestätigen.

Vielleicht tritt die Bedeutung der Differentialoperatoren P_i und Q_i etwas deutlicher hervor durch die Bemerkung, daß εQ_i bzw. εP_i (ε eine kleine Konstante), angewendet auf irgendeine Funktion der Eulerschen Winkel, die Änderung angeben, die diese Funktion bei einer Drehung um die Winkel ε um die i-te feste bzw. mitbewegte Achse erfährt. Die Vertauschungsrelationen (I b), III b) sind äquivalent mit der Aussage, daß die D_{ik} sich bei diesen Drehungen als Vektoren verhalten. Die Gleichung (III a) entspricht der Vertauschbarkeit der Drehungen um die festen Achsen mit den um die mitbewegten, eine Vertauschbarkeit, die anschaulich klar ist. Auch das Auftreten des umgekehrten Vorzeichens in (II) kann geometrisch verstanden werden.

Wir wollen jetzt noch zeigen, wie es möglich ist, mit Hilfe der Poissonschen Klammersymbole die Gleichungen der klassischen Mechanik in eine solche Form zu bringen, daß die in den oben aufgestellten Vertauschungsrelationen enthaltene Korrespondenz mit der klassischen Theorie unmittelbar hervortritt. Die PK werden bekanntlich definiert als:

$$\sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial B}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial A}{\partial p_i} \right) = [A, B],$$

wo die q_i, p_i kanonische Variablen sind; sie genügen den Rechenregeln: $[A, B] = -[B, A]$; $[A + B, C] = [A, C] + [B, C]$; $[A \,.\, B, C] = A[B, C] + [A, C]B$. Dieselben Rechenregeln gelten aber in der nicht-kommutativen Algebra für $\alpha(AB - BA)$ (α eine beliebige Konstante). Das

klassische Bewegungsgesetz lautet: $\dot{f} = [f, H]$, das quantenmechanische: $\dot{f} = \frac{(fH - Hf)}{ih}$. Nehmen wir deshalb an, daß, wenn in der klassischen Mechanik zwischen den Variablen Beziehungen bestehen von der Form: $[V_i V_j] = F_{ij}(V_n)$, in der Quantenmechanik $\frac{(V_i V_j - V_j V_i)}{ih} = F_{ij}(V_n)$ gelten soll, dann ist, soweit keine Reihenfolgefragen ins Spiel kommen, die Korrespondenz zwischen klassischen und quantenmechanischen Gleichungen gesichert. Man findet nun in der Tat

$$\left.\begin{array}{llll} [Q_1, Q_2] = Q_3, & [Q_1, D_{i2}] = [D_{i1}, Q_2] = D_{i3}, & [Q_1, D_{i1}] = 0, \\ [P_1, P_2] = -P_3, & [P_1, D_{2i}] = [D_{1i}, P_2] = -D_{3i}, & [P_1, D_{1i}] = 0, \\ [P_i, Q_k] = 0, & [D_{ik}, D_{lm}] = 0. & \end{array}\right\} \quad (P)$$

In diesen Gleichungen zusammen mit $Q_j = \sum_k D_{kj} P_k$, der Orthogonalitätsrelation für die D_{ik} und dem Ausdruck für die Energie sind alle Aussagen der klassischen Theorie enthalten. Sie korrespondieren aber vollständig mit den oben gemachten Annahmen. Wie man die rein klassischen Gleichungen (P) am einfachsten oder elegantesten beweist, kommt für unseren Zweck weniger in Betracht. Sie gelten nicht nur für einen festen Körper, dessen Bewegung wir uns durch Eulersche Winkel beschrieben denken können, sondern auch für ein System einander in beliebiger Weise beeinflussender Punkte, wo wir auf kartesische Koordinaten angewiesen sind. Die Verwendung der Mechanik des festen Körpers zur Beschreibung der Bewegung eines Moleküls fordert selbstverständlich eine gewisse Idealisierung. Aus dem Vorhergehenden folgt aber, daß diese nur in der Wahl der Hamiltonfunktion, nicht in den Vertauschungsrelationen zum Ausdruck kommt.

§ 2. Die Matrixdarstellungen. Wir haben jetzt eine Matrixdarstellung der P_i, Q_j, D_{ij} zu suchen; sie soll folgenden Anforderungen genügen: 1. Die auftretenden Matrizen sollen hermitesch sein, die Darstellung irreduzibel. 2. Die den endlichen Drehungen des festen Achsenkreuzes entsprechenden Transformationsmatrizen sollen eindeutig vom Drehungswinkel abhängen. (Das entspricht der Forderung der Eindeutigkeit auf der Kugel in der Sprache der Eigenfunktionen.) 3. Die Energie soll eine Diagonalmatrix sein. Wir werden sehen, daß die Matrizen durch diese Forderungen bestimmt sind, bis auf gewisse kanonische Transformationen, die entweder ohne physikalische Bedeutung sind (Phasen-

faktoren) oder der physikalischen Tatsache entsprechen, daß wir das Impulsmoment in einer beliebigen festen Richtung zur Diagonalmatrix machen können („unendlich schwaches" Magnetfeld in dieser Richtung).

Die irreduziblen hermiteschen Darstellungen der P_i lassen sich schreiben in der Form: $(S^j) \cdot M_i^j \cdot (S^j)^{-1}$, wo S^j eine beliebige $(2j+1)$-dimensionale unitäre Matrix ist und die M_i^j gegeben sind durch:

$$\left.\begin{aligned} (m_1|M_{\mathrm{I}}|m_2) &= \sqrt{(j+m_1)(j-m_1+1)}\cdot\delta^{m_2}_{m_1-1},\\ (m_1|M_{\mathrm{II}}|m_2) &= \sqrt{(j-m_1)(j+m_1+1)}\cdot\delta^{m_2}_{m_1+1},\\ (m_1|M_{\mathrm{III}}|m_2) &= m_1\cdot\delta^{m_2}_{m_1}. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

$-j \leqq m \leqq j$, $M_{\mathrm{I}} = M_1 + iM_2$, $M_{\mathrm{II}} = M_1 - iM_2$, $M_{\mathrm{III}} = M_3$.

Hier kann j eine ganze oder halbganze Zahl sein. Aus (D) folgt aber, daß in Q_i dieselben irreduziblen Bestandteile enthalten sind wie in P_i. Nun entspricht, wie aus unseren Vertauschungsrelationen hervorgeht, einer unendlich kleinen Drehung um den Winkel ε, um die i-te raumfeste Achse eine kanonische Transformation $A^* = (1+\varepsilon Q_i)\cdot A\cdot(1-\varepsilon Q_i)$. Die einer endlichen Drehung entsprechende Transformation bekommt man durch Iterierung dieser Operation und man überzeugt sich ohne Schwierigkeit, daß ein halbzahliges j in Q_i auf zweideutige Drehungstransformationsmatrizen führen würde. Wir haben uns deshalb auf die Darstellungen mit ganzzahligem j zu beschränken.

Die allgemeinste hermitesche Darstellung läßt sich in irreduzible zerfällen. Ein irreduzibler Bestandteil kann einige Male vorkommen. Wir führen einen neuen Index s ein, um diese Teile der Matrix zu unterscheiden. Gleichzeitig mit den P_i zerfällt auch die Energiematrix. Man hat die S^j so zu bestimmen, daß H Diagonalmatrix wird. Für jedes j hat man ein $2j+1$-dimensionales Säkularproblem zu lösen. Für einen symmetrischen Kreisel kann $S^j = 1$ genommen werden. Wir wollen uns vorläufig auf diesen Fall beschränken. Es kann gezeigt werden †, daß aus (III b) folgt, daß die D_{ik} folgende Gestalt haben:

$$\left.\begin{aligned} &(j_1, s_1, m_1|D_{\mathrm{I}k}|j_1, s_2, m_2)\\ &= (j_1, s_2|A_k|j_1, s_2)\cdot\sqrt{(j_1+m_1)(j_1-m_1+1)}\cdot\delta^{m_2}_{m_1-1},\\ &(j_1, s_1, m_1|D_{\mathrm{II}k}|j_1, s_2, m_2)\\ &= (j_1, s_1|A_k|j_1, s_2)\cdot\sqrt{(j_1-m_1)(j_1+m_1+1)}\cdot\delta^{m_2}_{m_1+1},\\ &(j_1, s_1, m_1|D_{\mathrm{III}k}|j_1, s_2, m_2) = (j_1, s_1|A_k|j_1, s_2)\cdot m_1\cdot\delta^{m_2}_{m_1}, \end{aligned}\right\} \qquad (2\,\mathrm{a})$$

† Vgl. z. B. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik. Kap. IV, S. 159—160.

$$\left.\begin{aligned}
&(j_1, s_1, m_1|D_{1k}|j_1+1, s_2, m_2)\\
&= (j_1, s_1|A_k|j_1+1, s_2)\cdot\sqrt{(j_1-m_1+1)(j_1-m_1+2)}\cdot\delta^{m_2}_{m_1-1},\\
&(j_1, s_1, m_1|D_{\mathrm{II}k}|j_1+1, s_2, m_2)\\
&= (j_1, s_1|A_k|j_1+1, s_2)\cdot\sqrt{(j_1+m_1+1)(j_1+m_1+2)}\cdot\delta^{m_2}_{m_1+1},\\
&(j_1, s_1, m_1|D_{\mathrm{III}k}|j_1+1, s_2, m_2)\\
&= (j_1, s_1|A_k|j_1+1, s_2)\cdot\sqrt{(j_1+m_1+1)(j_1-m_1+1)}\cdot\delta^{m_2}_{m_1}.
\end{aligned}\right\}\quad(2\,\mathrm{b})$$

$$\left.\begin{aligned}
&(j_1, s_1, m_1|D_{1k}|j_1-1, s_2, m_2)\\
&= (j_1, s_1|A_k|j_1-1, s_2)\cdot\sqrt{(j_1+m_1)(j_1+m_1-1)}\cdot\delta^{m_2}_{m_1-1},\\
&(j_1, s_1, m_1|D_{\mathrm{II}k}|j_1-1, s_2, m_2)\\
&= (j_1, s_1|A_k|j_1-1, s_2)\cdot\sqrt{(j_1-m_1)(j_1-m_1-1)}\cdot\delta^{m_2}_{m_1+1},\\
&(j_1, s_1, m_1|D_{\mathrm{III}k}|j_1-1, s_2, m_2)\\
&= (j_1, s_1|A_k|j_1-1, s_2)\cdot\sqrt{(j_1+m_1)(j_1-m_1)}\cdot\delta^{m_2}_{m_1}.
\end{aligned}\right\}\quad(2\,\mathrm{c})$$

(Die Matrixelemente mit $|j_1-j_2|\geq 2$ sind $=0$, $-j_i\leqq m_i\leqq j_i$. A sonst eine beliebige hermitesche Matrix.)

Wir benutzen jetzt (C):

$$\begin{aligned}
Q_k &= \tfrac{1}{4}(D_{1k}+D_{\mathrm{II}k})(P_{\mathrm{I}}+P_{\mathrm{II}})-\tfrac{1}{4}(D_{1k}-D_{\mathrm{II}k})(P_{\mathrm{I}}-P_{\mathrm{II}})+D_{\mathrm{III}k}P_{\mathrm{III}}\\
&= \tfrac{1}{2}D_{\mathrm{II}k}P_{\mathrm{I}}+\tfrac{1}{2}D_{1k}P_{\mathrm{II}}+D_{\mathrm{III}k}P_{\mathrm{III}},
\end{aligned}$$

das ergibt:

$$(j_1, s_1, m_1|Q_k|j_2, s_2, m_2) = \frac{1}{j_1(j_1+1)}\cdot\delta^{j_2}_{j_1}\cdot\delta^{m_2}_{m_1}\cdot(j_1, s_1|A_k|j_1, s_1). \quad (3)$$

$(j_1, s_1|A_k|j_1, s_2)$ muß deshalb den Vertauschungsrelationen (1 a) genügen und aus (D) folgt, daß es eben eine Darstellung $F.M^j.F^{-1}$ sein muß. Wir wählen es gleich M^j (d. h. Impulsmoment in der festen z-Richtung Diagonalmatrix). (Es wäre auch möglich, daß A_k aus einer Aneinanderreihung der M^j bestehen würde. Darauf werden wir noch zurückkommen.) Also

$$(j_1, s_1, m_1|Q_k|j_2, s_2, m_2) = \delta^{j_2}_{j_1}\cdot\delta^{m_2}_{m_1}\cdot(s_1|M^{j_2}_k|s_2), \quad -j_1\leqq s_1\leqq j_1. \quad (4)$$

Daraus folgt nun aber wieder für die D_{ik}:

$$\begin{aligned}
&(j_1, s_1, m_1|D_{i\mathrm{I}}|j_1, s_2, m_2)\\
&= (j_1, m_1|B_i|j_1, m_2)\cdot\sqrt{(j_1+s_1)(j_1-s_1+1)}\cdot\delta^{s_1}_{s_1-1} \qquad (2^*)
\end{aligned}$$

usw. ganz analog mit (2).

Aus (2) und (2*) folgt:

$$(j_1, s_1, m_1 | D_{11} | j_1, s_2, m_2)$$
$$= (j_1 | A | j_1) \sqrt{(j_1 + m_1)(j_1 - m_1 + 1)} \cdot \delta^{m_2}_{m_1 - 1}$$
$$\cdot \sqrt{(j_1 + s_1)(j_1 - s_1 + 1)} \cdot \delta^{s_2}_{s_1 - 1} \quad \text{usw.}, \tag{5a}$$

$$(j_1, s_1, m_1 | D_{11} | j_1 + 1, s_2, m_2)$$
$$= (j_1 | A | j_1 + 1) \cdot \sqrt{(j_1 - m_1 + 1)(j_1 - m_1 + 2)} \cdot \delta^{m_2}_{m_1 - 1}$$
$$\cdot \sqrt{(j_1 - s_1 + 1)(j_1 - s_1 + 2)} \cdot \delta^{s_2}_{s_1 - 1} \quad \text{usw.}, \tag{5b}$$

$$(j_1, s_1, m_1 | D_{11} | j_1 - 1, s_2, m_2)$$
$$= (j_1 | A | j_1 - 1) \cdot \sqrt{(j_1 + m_1)(j_1 + m_1 - 1)} \cdot \delta^{m_2}_{m_1 - 1}$$
$$\cdot \sqrt{(j_1 + s_1)(j_1 + s_1 - 1)} \cdot \delta^{s_2}_{s_1 - 1} \quad \text{usw.} \tag{5c}$$

Zu bestimmen bleibt nur noch die Matrix $(j_1 | A | j_2)$. Aus (3) und (4) folgt $(j_1 | A | j_1) = \dfrac{1}{j_1 (j_1 + 1)}$. Die $(j_1 | A | j_1 + 1)$ und $(j_1 | A | j_1 - 1)$ bestimmen wir aus der Forderung der Vertauschbarkeit aller D_{ik}. Es scheint nun zuerst, daß man viel mehr Gleichungen bekommt, als man befriedigen kann. Ihre Zahl läßt sich aber erheblich reduzieren, wenn man bedenkt, daß aus der Vertauschbarkeit von D_{11} und D_{12}, D_{11} und D_{22}, D_{11} und D_{21} die Vertauschbarkeit aller anderen D_{ik} folgt. (Es gibt nämlich zu jeder Umordnung $P_1, P_2, P_3 \to P_{a_1}, P_{a_2}, P_{a_3}$; $Q_1, Q_2, Q_3 \to Q_{b_1}, Q_{b_2}, Q_{b_3}$ eine Matrix T, so daß $T P_1 T^{-1} = P_{a_1}$ usw. und somit auch $T D_{ik} T^{-1} = D_{a_i b_k}$. Aus $D_{ik} D_{lm} - D_{lm} D_{ik} = 0$ folgt deshalb $D_{a_i b_k} D_{a_l b_m} - D_{a_l b_m} D_{a_i b_k} = 0$, woraus sich die Richtigkeit unserer Behauptung ergibt.) Außerdem folgt aus $D_{11} D_{12} - D_{12} D_{11} = 0$ dasselbe für D_{11} und D_{21}, weil D_{12} und D_{21} sich nur durch eine Umordnung von Zeilen und Spalten unterscheiden, D_{11} aber sich bei dieser Umordnung nicht ändert. Man weist leicht nach, daß auch aus der Vertauschbarkeit von D_{11} und $D_{1\,11}$ und von D_{11} und $D_{11\,11}$ die Vertauschbarkeit aller D_{ik} folgt, was für die Rechnung etwas bequemer ist. $D_{11} D_{111} - D_{111} D_{11} = 0$ führt [unter Berücksichtigung des hermiteschen Charakters der $(j_1 | A | j_2)$ und bei Einführung der Bezeichnung $A_{j_1 j_2}$ für $(j_1 | A | j_2)$] zu:

$$A_{j,j}^2 - (2j - 1) | A_{j,j-1} |^2 + (2j + 3) \cdot | A_{j,j+1} |^2 = 0, \tag{6a}$$
$$(j | j\text{-Ausschnitt})$$

$$-j \cdot A_{j,j} + (j + 2) \cdot A_{j+1,j+1} = 0, \tag{6b}$$
$$(j | j + 1\text{-Ausschnitt})$$

$$(j + 1) \cdot A_{j,j} - (j - 1) \cdot A_{j-1,j-1} = 0, \tag{6c}$$
$$(j | j - 1\text{-Ausschnitt})$$

$D_{\mathrm{I\,I}}\,D_{\mathrm{II\,II}} - D_{\mathrm{II\,II}}\,D_{\mathrm{I\,I}} = 0$ liefert:

$$j(j+1)\cdot A_{j,j}{}^2 + j(j-1)(2j-1)|A_{j,j-1}|^2 - (j+1)(j+2)(2j+3)\cdot|A_{j,j+1}|^2 = 0. \tag{6d}$$

Daraus folgt:

$$A_{j,j} = \frac{k}{j(j+1)};\quad |A_{j,j-1}| = \frac{k}{j\sqrt{(2j-1)(2j+1)}};$$

$$|A_{j,j+1}| = \frac{k}{(j+1)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}}.$$

k ist irgendeine reelle Zahl; $A_{j,j}$ ist aber schon oben zu $\frac{1}{j(j+1)}$ bestimmt, also $k = 1$.

Wenn die irreduziblen Bestandteile der P_i nicht durch M^j sondern durch $(S^j)\cdot M^j\cdot (S^j)^{-1}$ gegeben sind, so ist nicht nur P_i durch $Z P_i Z^{-1}$ zu ersetzen $(j_1, m_1, s_1|Z|j_2, m_2, s_2) = \delta_{j_1}^{j_2}\cdot\delta_{s_1}^{s_2}\cdot(m_1|S^j|m_2)$, sondern auch die D_{ik} und Q_k sind mit Z zu transformieren, Q_k bleibt dabei ungeändert. Für einen asymmetrischen Kreisel ist S^j bis auf Multiplikation mit einer Diagonalmatrix mit Elementen vom absoluten Betrage 1 bestimmt. Schreiben wir weiter vor, daß das Impulsmoment in einer vorgegebenen festen Richtung Diagonalmatrix sein soll, so sind die irreduziblen Bestandteile der Q_i gleich $(F^j)\cdot M_j^i\cdot(F^j)^{-1}$, wo die F^j wieder bis auf die Multiplikation mit einer Diagonalmatrix bestimmt sind. Die D_{ik}, Q_k, P_i sind dann mit V zu transformieren:

$$(j_1, s_1, m_1|V|j_2, s_2, m_2) = \delta_{j_1}^{j_2}\cdot\delta_{m_1}^{m_2}\cdot(s_1|F|s_2).$$

Die P_i ändern sich dabei nicht. Die A_{j_1,j_2} sind für $j_1 \neq j_2$ nur ihrem Absolutwert nach festgelegt, oder anders ausgedrückt: wir können sämtliche Matrizen mit J transformieren, wo

$$(j_1, s_1, m_1|J|j_2, s_2, m_2) = \delta_{j_1}^{j_2}\cdot\delta_{s_1}^{s_2}\cdot\delta_{m_1}^{m_2}\cdot e^{i\Phi j_1};$$

bei dieser Transformation bleiben P_i und Q_k aber konstant.

Was die Möglichkeit anbetrifft, daß in $(j_1, s_1|A_k|j_1, s_2)$ M_k^j mehrmals enthalten sein würde, so wollen wir bemerken, daß es dann jedenfalls eine reduzible Lösung gäbe, die einfach eine Wiederholung der oben bestimmten ist. Der Beweis, daß es keine weitere, irreduzible Lösung geben kann, ließe sich wohl entweder durch Betrachtung der von den Matrixelementen zu erfüllenden Gleichungen oder auch unter Heranziehung der Eigenfunktionen (im Sinne der Transformationstheorie)

erbringen. Darauf wollen wir aber nicht eingehen. Möchte man es ja, wie man es auch sonst in ähnlichen Fällen wohl immer getan hat, aus physikalischen Gründen für sicher halten, daß unsere, von drei Quantenzahlen abhängige Lösung die einzig mögliche ist.

Weiter möchten wir noch bemerken, daß, wenn wir die Forderung 2 fallen lassen, wir eine zweite Lösung bekommen, die sich von unserer jetzigen nur dadurch unterscheidet, daß in ihr j die Werte $\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \cdots$ anstatt 0, 1, 2 ... annimmt.

Um die Intensitäten zu erhalten, haben wir die Komponenten des elektrischen Moments im festen System zu bestimmen. Es gilt: $I_k = \sum_i D_{ik} m_i$, wo die m_i, die Komponenten des elektrischen Moments im mitbewegten System, gewöhnliche Zahlen sind. Man überzeugt sich leicht, daß diese Intensitäten mit den früher berechneten übereinstimmen. Auf eine tabellarische Zusammenfassung glaube ich deshalb wohl verzichten zu können.

§ 3. Der Kreisel mit eingebautem Schwungrade. In den vorhergehenden Paragraphen wurde das quantenmechanische Analogon der Eulerschen Mechanik des festen Körpers entwickelt. Es liegt nahe, ein ähnliches Verfahren anzuwenden auf den Kreisel mit eingebautem Schwungrade, der nach der klassischen Mechanik und der älteren Quantentheorie von Kramers* behandelt wurde. Wir wollen aber gleich betonen, daß den Ergebnissen keine unmittelbare physikalische Bedeutung zukommt, da es nicht leicht zu überblicken ist, inwieweit die in Frage stehende Idealisierung in den wirklichen Molekülen realisiert ist.

Unsere Bezeichnungen sind jetzt die folgenden: P_i, Q_j beziehen sich auf den Gesamtdrehimpuls, A_i sind die Trägheitsmomente des Kreisels zusammen mit dem fest gedachten Schwungrade, w_i die Winkelgeschwindigkeiten um die bewegten Achsen, a_i die Richtungskosinusse der Schwungradachse im mitbewegten System, Φ der Winkel zwischen zwei im Schwungrade bzw. im Kreisel festen Geraden senkrecht zur Schwungradachse, A das Trägheitsmoment des Schwungrades um seine Achse, Z sein Impulsmoment in dieser Richtung. Es gilt

$$P_i = A_i w_i + A a_i \dot{\Phi},$$
$$Z = A (\dot{\Phi} + \sum_i w_i a_i).$$

* H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **13**, 343, 1923.

Die Bewegungsgleichungen sind:

$$\dot{P}_1 = P_2 w_3 - P_3 w_2,$$
$$Z = \text{Const.}$$

Die Energie wird gegeben durch:

$$H = \tfrac{1}{2}\left(\sum_i P_i w_i + \dot{\Phi} Z\right).$$

was, unter Beachtung von

$$\dot{\Phi} = \frac{\frac{Z}{A} - \sum_i \frac{a_i P_i}{A_i}}{1 - A \sum_i \frac{a_i^2}{A_i}},$$

auch geschrieben werden kann:

$$\frac{1}{2}\left(\sum_i \frac{P_i^2}{A_i} + \frac{\left(\frac{Z}{A} - \sum_i \frac{a_i P_i}{A_i}\right)^2}{\frac{1}{A} - \sum_i \frac{a_i^2}{A_i}}\right).$$

Φ und Z sind kanonisch konjugiert. Man weist leicht nach, daß

$$[Z, P] = [Z, D_{ik}] = [P, \Phi) = [D_{ik}, \Phi] = 0$$

ist. Wir nehmen deshalb an, daß Z und Φ mit den P_i, Q_k, D_{ik} vertauschbar sind. Z und Φ verhalten sich untereinander wie Drehimpuls und Winkel eines ebenen Rotators:

$$\left.\begin{aligned} Z e^{i\Phi} - e^{i\Phi} Z &= h e^{i\Phi}, \\ Z e^{-i\Phi} - e^{-i\Phi} Z &= h e^{-i\Phi}, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(R)}$$

für die P_i, Q_k, D_{ik} gelten die Vertauschungsrelationen des § 1. Aus (R) folgt, daß die einzige irreduzible Darstellung für Z und $e^{\pm i\Phi}$, die außerdem der Forderung genügt, daß die einer Drehung des Rotators entsprechende kanonische Transformation eindeutig vom Drehungswinkel abhängt, folgende ist:

$$(t_1 | Z | t_2) = t, \delta_{t_1}^{t_2}, \qquad t_1 \text{ ganze Zahl, positiv oder negativ,}$$
$$(t_1 | e^{i\Phi} | t_2) = \delta_{t_1-1}^{t_2}$$
$$(t_1 | e^{-i\Phi} | t_2) = \delta_{t_1+1}^{t_2}.$$

Die in § 2 hergeleiteten Matrixdarstellungen sind mit $\delta_{t_1}^{t_2}$ zu multiplizieren. Z wird wie folgt dargestellt:

$$(j_1, m_1, s_1, t_1 | Z | j_2, m_2, s_2, t_2) = \delta_{j_1}^{j_2} \cdot \delta_{m_1}^{m_2} \cdot \delta_{s_1}^{s_2} \cdot t_1 \cdot \delta_{t_1}^{t_2}.$$

An Stelle des früheren $2j+1$-dimensionalen Säkularproblems tritt jetzt:

$$(S^{t,j}) \,.\, H^{t,j} \,.\, (S^{t,j})^{-1} = \text{Diag. Matr.}$$

mit:

$$H^{t,j} = \frac{1}{2}\left(\sum_i \frac{M_i^{j2}}{A_i} + \frac{\left(\frac{t}{A} - \sum_i \frac{a_i M_i^j}{A_i} \right)^2}{\frac{1}{A} - \sum_i \frac{a_i^2}{A_i}} \right).$$

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor N. Bohr und Herrn Dr. O. Klein für ihre freundliche Aufgabenstellung und für viele Ratschläge herzlichst danken.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik, Nov. 1929.

Über das Leuchten des Argons in der Verzweigung einer Entladungsröhre.

Von **Ira M. Freeman** * in Frankfurt a. M.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Dezember 1929.)

Das Leuchten, das in einer Verzweigung einer Argonentladungsröhre auftritt, wird spektroskopisch näher untersucht. Das Spektrum enthält Linien des „blauen" und „roten" Spektrums und ist dem sogenannten „weißen" Spektrum ähnlich. Die Intensitätsverhältnisse in den einzelnen Serien zeigen, daß Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen hier von Bedeutung ist.

Vor einigen Jahren fanden Takamine und seine Mitarbeiter **, daß der Dampf im Seitenrohr einer Quecksilberbogenlampe die verbotene Linie λ 2270 ($1S - 2p_1$) ganz deutlich zeigte, obwohl diese Linie im Bogen selbst nicht zu sehen war.

Bei Gelegenheit verschiedener Experimente mit Argonentladungsröhren wurde von dem Verfasser öfters ein Leuchten in anderen Teilen der Glasapparatur bemerkt, wobei das Gas mit wesentlich anderer Farbe leuchtete als in der positiven Säule. Es lag der Gedanke nahe, daß, wie im Falle des Hg, auch hier anomale Verhältnisse vorliegen, die zu neuen spektroskopischen Kenntnissen über das Argonspektrum dienen könnten. Es wurde deshalb die Erscheinung einer näheren Untersuchung unterzogen.

Zu diesem Zwecke diente ein Entladungsrohr, dessen Konstruktion aus Fig. 1 hervorgeht. $A-B$ ist ein Entladungsrohr aus Pyrexglas von

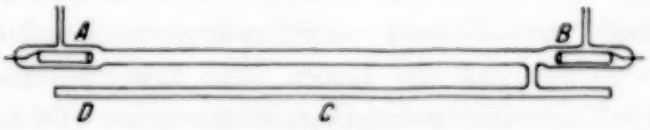


Fig. 1.

etwa 1 m Länge und 18 mm Durchmesser. Die zylindrischen Elektroden aus Nickelblech sind 7 cm lang und haben eine Weite von 15 mm. Das Ansatzrohr C besitzt 1 cm lichte Weite und ist ganz in der Nähe der einen Elektrode angesetzt. B führt durch eine in flüssiger Luft gekühlte Vorlage zum Argonvorrat ***. Die Reinigung des Gases geschah durch

* Zurzeit Stipendiat des Akademischen Austauschdienstes, e. V.

** T. Takamine und M. Fukuda, Nature **114**, 382, 1924; Sc. Pap. Inst. Phys. a. Chem. Res., Tokio **2**, 293, 1925, Nr. 26; Phys. Rev. **25**, 23, 1925; T. Takamine, ZS. f. Phys. **37**, 72, 1926.

*** Das Argon, von der I. G. Farbenindustrie A.-G. (Werk Griesheim) hergestellt, enthält eine Spur N_2.

Zerstäubung von Magnesiumelektroden in einem besonderen Entladungsrohr. *A* führt ebenfalls durch eine gekühlte Vorlage zur Ölpumpe. Das Rohr wurde in Serie mit einem Hochohmwiderstand mit einem 1,5 kW-Transformator* betrieben. Das Seitenrohr trug bei *D* eine Hilfselektrode, die aber bei den endgültigen Versuchen nicht benutzt wurde, dagegen für die Prüfung der Gasreinheit im Ansatzrohr von Wichtigkeit war.

Wurde das Hauptrohr mit einem (Wechsel-) Strom von ungefähr 5 bis 8 mA betrieben, so zeigte sich bei geeignetem Gasdruck im Nebenrohr ein Leuchten, dessen Farbe von der der Hauptentladung wesentlich verschieden war. Während das Hauptrohr das typisch rote Argonleuchten zeigte, hatte das Licht der Ansatzröhre einen weißlichen Charakter. Das schwache weißliche Leuchten im Nebenrohr war am stärksten bei einem Druck von etwa 0,06 mm Hg.

Eine gute, genügend kräftige Aufnahme konnte mit einem Glasspektrographen (1 : 6) der Firma Fuess, Steglitz, nach 29 stündiger Exposition gewonnen werden, wozu Agfa-Chromo-Isorapid-Platten verwendet wurden. Während der Aufnahme wurde das direkte Licht der Hauptentladung durch einen zwischen Haupt- und Nebenrohr gebrachten Schirm von dem Nebenrohr und Spektrographen abgehalten.

Das Pyrexrohr sowie die Elektroden waren vor der Aufnahme gründlich ausgeheizt. Während der Aufnahme mußte mehrmals neues Gas zugelassen werden, um den Druck konstant zu halten. Offenbar absorbieren das Glas und das zerstäubte Elektrodenmetall große Mengen Gas.

Die bei dieser Aufnahme gewonnene Platte zeigte zwischen λ 5740 und λ 3835 ungefähr 120 Linien. Sie wurde zusammen mit zwei Aufnahmen des „roten“ und „blauen“ Argonspektrums so auf den Tisch des Meßkomparators gelegt, daß die Linien aller drei Spektren zu gleicher Zeit im Gesichtsfeld des Komparators sichtbar waren. Da für Koinzidenz der aneinanderstoßenden Spektren gesorgt war, konnte auf diese Weise auch bei Ermangelung eines Spektrokomparators ein Vergleich der Spektren hinsichtlich der Intensitätswerte einwandfrei durchgeführt werden. Die Intensitäten wurden mit dem Auge geschätzt, wobei 10 Stufen zugrunde gelegt wurden.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind folgende:

Das Spektrum des Nebenrohres ist ein Gemisch des „roten“ und „blauen“ Argonspektrums. Viele Linien, die dem „blauen“ Spektrum eindeutig zugeordnet sind und in der Aufnahme des „roten“ Spektrums

* Für die Überlassung des Transformators danke ich an dieser Stelle Herrn Professor Madelung.

vollständig fehlen oder nur sehr schwach auftreten, sind im Spektrum des Seitenrohres verhältnismäßig stark vorhanden. Das gleiche gilt für Linien des „roten" Spektrums, die in der Aufnahme des „blauen" Spektrums nur schwach auftreten oder fehlen.

Das Spektrum hat im ganzen große Ähnlichkeit mit dem sogenannten „weißen" Spektrum von Argon, welches durch andere Methoden von verschiedenen Forschern* erzeugt worden ist. Dies Spektrum wurde gewöhnlich erzeugt bei hohem Gasdruck (1 bis 2 cm) und bei einer Entladung von großer Stromdichte.

In den $2p$-md- und $2p$-ms-Serien scheinen die höheren Glieder im Seitenrohrspektrum verhältnismäßig verstärkt zu sein. Diese Tatsache hat in ausgesprochenem Maße Kenty** in seinen Untersuchungen über das Nachleuchten in Argon bemerkt. Er hat diese Erscheinung einer Wiedervereinigung von Ionen und freien Elektronen zugeschrieben.

Nun sind die notwendigen und hinreichenden Bedingungen*** für häufige Wiedervereinigungen folgende:

1. Große Dichte der Elektronen und Ionen und 2. Abwesenheit äußerer beschleunigender Felder. Diese Bedingungen sind offenbar bei der hier beschriebenen Versuchsanordnung ebenfalls erfüllt; viele Ionen und Elektronen von der Entladung konnten leicht ins Seitenrohr hineinwandern, wo sie nachher im fast feldfreien Raum rekombinieren konnten.

Fast alle Linien, die auf der Aufnahme des gewöhnlichen „roten" Spektrums auftreten, sind auf der Platte des Ansatzrohrspektrums zu finden, aber einige ziemlich starke Linien des „blauen" Spektrums wurden nicht registriert. Ein naheliegender Zusammenhang dieses Verhaltens mit der Termklassifikation der Linien des „blauen" Spektrums konnte nicht aufgedeckt werden.

Obgleich, dem ursprünglichen Ziel der Untersuchung entsprechend, aufmerksam nach verbotenen Kombinationen gesucht wurde, konnten doch keine verbotenen Linien gefunden werden.

Herrn Professor K. W. Meissner danke ich auch an dieser Stelle für sein Interesse an der vorliegenden Untersuchung.

Frankfurt a. M., Physikal. Inst. u. Universitäts-Sternwarte, Okt. 1929.

---

* J. M. Eder und E. Valenta, Wien. Ber. **104** [2a], 117, 1895; Wien. Denkschrift **64**, 1896; Beiträge zur Photochem., S. 216—264; C. Sheard, Phys. Rev. **27**, 258, 1908. Siehe ferner H. Kayser, Handb. d. Spektrosk., V. Bd., S. 61.

** K. Kenty, Phys. Rev. **32**, 624, 1928.

*** Siehe z. B. R. Seeliger, Zusammenfassender Bericht über die Wiedervereinigung von positiven Ionen mit freien Elektronen, Phys. ZS. **30**, 329—357, 1929.

Chemische Kräfte und molekulare Attraktion.

Von **J. Frenkel** und **N. Semenoff** in Leningrad.

(Eingegangen am 27. November 1929.)

In seiner Arbeit „Betrachtungen über den Aktivierungsvorgang an Grenzflächen“* schreibt M. Polanyi unter anderem folgendes:

„Eine Bestätigung dieser Schlußfolgerung erblicken wir in dem von P. Harteck gefundenen niedrigen Wert des Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung von atomarem Wasserstoff, aus dem sich eine Sutherlandsche Konstante ergibt, die nicht größer ist als die des molekularen Wasserstoffs. Die großen Kräfte, die von den H-Atomen ausgehen, tragen also nicht den Charakter von van der Waalsschen Kräften, sondern beruhen lediglich auf Resonanzwirkung, die zufolge ihrer viel kürzeren Reichweite keinen Einfluß auf die Weglänge und auf die mit dieser verbundene innere Reibung ausübt.“

Da die Vorstellung, daß die chemischen Kräfte infolge ihrer raschen Abnahme mit Vergrößerung des Abstandes keinen merkbaren Einfluß auf die van der Waalsschen Attraktionswirkungen ausüben, sehr verbreitet zu sein scheint, möchten wir darauf hinweisen, daß diese Vorstellung prinzipiell unberechtigt ist.

Der Wirkungsquerschnitt σ für den Zusammenstoß zweier als feste Kugel betrachteten Atome ist mit ihrem geometrischen Querschnitt σ_0 durch die Beziehung $\sigma = \sigma_0\left(1 + \frac{W_0}{\frac{1}{2} m v^2}\right)$ verknüpft, wo $\frac{1}{2} m v^2$ die kinetische Energie der relativen Bewegung der beiden Atome bei unendlicher Entfernung bedeutet und W_0 den Absolutwert der Anziehungsenergie $W(r)$ bei ihrer Berührung ($r = r_0$, $\sigma_0 = \pi r_0^2$, $\sigma = \pi p^2$)**. Der Wirkungsquerschnitt σ hängt folglich nur vom Integral $W_0 = \int_{r_0}^{\infty} f(r)\,dr$ ab und nicht von der Gestalt der Funktion $f(r)$, die die Anziehungskraft im Abstand r darstellt. Die Paradoxie dieses Resultats läßt sich folgendermaßen erklären. Wir setzen z. B. $f(r) = \frac{c}{r^n}$ und folglich $W_0 = \frac{1}{n-1}\frac{c}{r_0^{n-1}}$, oder $c = (n-1) W_0 r_0^{n-1}$ und $f(r) = (n-1) W_0 \frac{r_0^{n-1}}{r^n}$.

---

* ZS. f. Elektrochem. **35**, 561, 1929.

** Diese — Sutherlandsche — Beziehung läßt sich ganz einfach durch Anwendung des Energiesatzes ($\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_0^2 - W_0$) und des Impulssatzes ($v p = v_0 r_0$) ableiten.

Daraus sieht man, daß die Attraktionskonstante c sowie die Kraft in der Nähe von r_0 mit n zunimmt, was ihre Abnahme bei großen Werten von r teilweise kompensiert. Andererseits, was vielleicht noch wichtiger ist, wächst die Geschwindigkeit bei Annäherung der Atome aneinander um so rascher an, je kleiner n ist, was eine Verkleinerung der Ablenkung zur Folge hat. Der erste Umstand ist besonders bei kleinen Werten von r, der zweite bei großen Werten von r wichtig.

Im Sonderfall des atomaren Wasserstoffs, wo $W \simeq 10^5$ cal/Mol beträgt und $\frac{1}{2} m v^2 . N = \frac{3}{2} kT \simeq 10^3$ cal (bei $T = 300$) ist, müßte σ nach der obigen Formel gleich etwa $100\,\sigma_0$ sein.

Das negative Ergebnis der Harteckschen Versuche läßt sich wahrscheinlich teilweise durch die ungenügende Genauigkeit dieser Versuche erklären, teilweise aber durch den Umstand, daß die elementare Betrachtung, bei welcher die Atome als starre Kugel aufgefaßt werden, unzutreffend ist. Wenn man neben den Anziehungskräften noch die Abstoßungskräfte, die bei kleinen Abständen tätig sind, als stetige Funktionen des Abstandes behandelt, so erhält man eine Verminderung von σ_0 bei Zunahme der Stoßgeschwindigkeit, die besonders bei großen Werten von $\frac{1}{2} m v_0^2 = \frac{1}{2} m v^2 + W_0$ wesentlich sein muß *. Diese Frage hoffen wir bald theoretisch und experimentell (durch Untersuchung der inneren Reibung von NO_2 und atomarem J) aufklären zu können.

Es sei zum Schluß bemerkt, daß die Konstante a der van der Waalsschen Gleichung ebenfalls von der Gestalt der Funktion $f(r)$ (Anziehungskraft) praktisch unabhängig ist und in der Hauptsache durch W_0 bestimmt wird. Sie ist nämlich proportional dem Integral $J = \int_{r_0}^{\infty} f(r)\, r^3\, dr$, welches das Virial der betreffenden Kräfte darstellt. Bei $f(r) = \frac{c}{r^n}$ $= (n-1)\, W_0 \frac{r_0^{n-1}}{r^n}$ erhält man $J = \frac{n-1}{n-4} W_0 r_0^3$. Ändert man n von 5 bis 10, so verkleinert sich J nur im Verhältnis $8:3$.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

---

* Bei dem Ansatz $U(r) = \frac{A}{r} e^{-\alpha r}$ $(A > 0)$ für die Energie der Abstoßungskräfte erhält man $\sigma_0 = \frac{\text{const}}{1 + \beta T}$ (siehe J. Frenkel, ZS. f. Phys. **58**, 798, 1929).

Eine Revision der klassischen Theorie der Stoßwirkungen in einem Gase.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 27. November 1929.)

Es wird gezeigt, daß der Begriff der freien Weglänge für die kinetische Gastheorie nutzlos ist und durch den Begriff des Reibungskoeffizienten der Moleküle als fundamentale Größe, woraus sich alle anderen Größen berechnen lassen, zu ersetzen ist (§ 1). Im § 2 wird die allgemeine Definition dieses Koeffizienten sowie die Methode zu seiner Berechnung angegeben. Im § 3 ist diese Berechnung mittels der wellenmechanischen Stoßtheorie für einen Spezialfall von Abstoßungskräften durchgeführt und die Rolle der Anziehungskräfte kurz diskutiert.

§ 1. Mittlere freie Weglänge und Reibungskoeffizient der Gasmoleküle. Es ist seit Clausius und Maxwell üblich gewesen, die Koeffizienten, welche die irreversiblen Vorgänge in einem Gase charakterisieren, aus der mittleren freien Weglänge der Moleküle abzuschätzen. Die Definition der freien Weglänge beruht auf der primitiven Vorstellung der Moleküle als starrer oder elastischer Kugeln, ihre Benutzung zur Bestimmung der oben erwähnten Koeffizienten auf der unberechtigten und tatsächlich falschen Annahme, daß die nach einem Zusammenstoß folgende Verschiebung eines Moleküls ihrer Richtung (sowie ihrer Länge) nach ganz unabhängig von der vorhergehenden Verschiebung ist.

Auch wenn man die Moleküle als starre Kugeln behandelt, muß man den Umstand berücksichtigen, daß die durch einen Zusammenstoß bewirkte Ablenkung um so kleiner wird, je größer der Zentralabstand ist, um bei einem gewissen Abstand r_0 („Stoßdurchmesser") zu verschwinden. Die relativ schwachen molekularen Attraktionskräfte lassen sich nach Sutherland berücksichtigen durch Einführung eines etwas größeren effektiven Stoßdurchmessers $r_e = r_0 \sqrt{1 + \frac{c}{T}}$ ($c \simeq$ Absolutwert der Attraktionsenergie im Abstand r_0, $T =$ absolute Temperatur). Dementsprechend erhält man für den Wirkungsquerschnitt die Formel $q = q_0 \left(1 + \frac{c}{T}\right)$ ($q_0 = \pi r_0^2$) und für die mittlere freie Weglänge die Formel $l = \frac{1}{\sqrt{2}\, q n}$. Gemäß dieser Formel ergeben sich bei Berücksichtigung der chemischen Attraktionskräfte zwischen zwei freien Wasserstoffatomen außerordentlich kleine Werte von l; dasselbe gilt auch für schwache Attraktionskräfte bei

genügend tiefen Temperaturen. Nach der üblichen Theorie müssen daraus absurd kleine Werte des Diffusionskoeffizienten $D = \frac{1}{3} l \bar{v}$ ($\bar{v}$ = mittlere Geschwindigkeit) sowie des damit verknüpften Viskositätskoeffizienten $\eta = D\varrho$ (ϱ = Dichte des Gases) und der Wärmeleitfähigkeit $\varkappa = Dc$ (c = Wärmekapazität) folgen*.

Ich möchte nun zeigen, daß diese Schwierigkeiten sowie manche andere, die ich hier nicht erwähnen will, einfach dadurch bedingt sind, daß in Wirklichkeit die mittlere freie Weglänge keine unmittelbare Beziehung zum Diffusionskoeffizienten und folglich zum Viskositäts- und Wärmeleitungskoeffizienten hat.

Um dies einzusehen, müssen wir uns zunächst an die bekannte, von Einstein herrührende Relation

$$Df = kT \tag{1}$$

zwischen der Diffusionskonstante und dem Reibungskoeffizienten f der Moleküle erinnern.

Seiner ursprünglichen Definition nach, die mit der Theorie der Brownschen Bewegung verknüpft ist, sollte dieser Koeffizient, mit der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}$ multipliziert, der mittleren Kraft, die auf ein Teilchen wirkt, entgegengesetzt gleich sein. Denkt man sich ein frei bewegtes Teilchen oder eher einen Schwarm gleicher Teilchen, die im ursprünglichen Augenblick $t = 0$ genau dieselbe Geschwindigkeit v_0 hatten, so muß ihre mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$ bei unveränderter Richtung mit der Zeit abnehmen gemäß der Gleichung

$$m \frac{d\bar{v}}{dt} = -f\bar{v} \quad (m = \text{Masse}) \tag{2}$$

oder

$$\bar{v} = v_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \left(\tau = \frac{m}{f} \text{ Relaxationszeit}\right). \tag{2a}$$

Die durch die Gleichung (2) dargestellte Definition von f läßt sich nun ohne weiteres auf die Moleküle eines Gases übertragen. Die Verminderung von $\bar{v}$ ist hier durch Zusammenstöße der in Betracht gezogenen Moleküle mit anderen Molekülen hervorgerufen. Ihre kinetische Energie

---

* Es sei bemerkt, daß diese Beziehungen zwischen den drei Koeffizienten sich auf eine rein formale Weise ergeben, und zwar aus dem Vergleich der Differentialgleichungen der betreffenden Vorgänge $\frac{\partial n}{\partial t} = D\Gamma^2 n$, $\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial t} = \frac{\eta}{\varrho}\Gamma^2 \mathfrak{v}$, $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\varkappa}{c}\Gamma^2 T$ (n = Konzentration, $\mathfrak{v}$ = mittlere Geschwindigkeit, T = Temperatur) mit Rücksicht auf die Identität des ihnen zugrundeliegenden Mechanismus.

bleibt dabei durchschnittlich unverändert; die Projektion ihrer Geschwindigkeit auf die ursprüngliche gemeinsame Bewegungsrichtung muß dabei aber stetig abnehmen.

Eine gewisse Schwierigkeit in der Definition von f ist durch den Umstand bedingt, daß die Moleküle verschiedene nach dem Maxwellschen Gesetz verteilte Geschwindigkeiten haben. Der in der Relation (1) auftretende Wert von f muß offenbar einen Mittelwert darstellen, und es fragt sich, wie soll dieser Mittelwert gebildet sein.

Diese Frage läßt sich aus der Betrachtung der Gleichung

$$D \operatorname{grad} n + \frac{n}{f} \operatorname{grad} U = 0$$

leicht beantworten, die die Gleichgewichtsbedingung zwischen dem Diffusionsstrom ($-D \operatorname{grad} n$) und dem durch die Kraft $-\operatorname{grad} U$ ($U =$ potentielle Energie) hervorgerufenen Konvektionsstrom darstellt*. Ist also der Reibungskoeffizient in (2) als Funktion der Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = |\mathfrak{v}_0|$ anzusehen**, so muß man den in (1) auftretenden Mittelwert gemäß der Formel

$$\frac{1}{f} = \overline{\frac{1}{f(v)}} \tag{3}$$

definieren. Führt man die zu $f(v)$ reziproke Größe (Beweglichkeit) $\omega(v)$ ein, so wird unter Benutzung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes

$$\frac{1}{f} = \bar{\omega} = \frac{\int_0^\infty e^{-\alpha v^2} \omega(v) v^2 dv}{\int_0^\infty e^{-\alpha v^2} v^2 dv} \qquad \left(\alpha = \frac{m}{2kT}\right). \tag{3a}$$

§ 2. Bestimmung der Reibungskoeffizienten auf Grund der Stoßtheorie. Um nun den Koeffizienten $f(v)$ für eine bestimmte Anfangsgeschwindigkeit $v = v_0$ zu berechnen, wollen wir uns zunächst alle Moleküle, mit Ausschluß des beobachteten Moleküls (oder Molekülschwarmes), als unbeweglich denken.

Die Wahrscheinlichkeit einer Ablenkung um einen Winkel zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ beim Durchgang durch eine Schicht von der Dicke dx, die $n\,dx$ Moleküle pro Flächeneinheit enthält, sei

$$w \sin \Theta\, d\Theta \,.\, n\,dx = dq_w \,.\, n\,dx. \tag{4}$$

* Die Einsteinsche Beziehung folgt direkt aus dieser Gleichung, denn ihre Lösung lautet $n = \text{const} \,.\, e^{-\frac{U}{Df}}$.

** Diese Abhängigkeit widerspricht keineswegs der Konstanz von f in bezug auf die resultierende mittlere Geschwindigkeit, gemäß den Formeln (2) und (3).

Die Größe $dq_\Theta = \frac{dq}{d\Theta} d\Theta$ läßt sich definieren als der Wirkungsquerschnitt eines Moleküls für eine innerhalb $d\Theta$ liegende Ablenkung.

Die Verminderung der Longitudinalkomponente der Geschwindigkeit infolge der Ablenkung um den Winkel Θ ist (bei unveränderter Gesamtgeschwindigkeit)

$$\Delta v_x = v \cos\Theta - v = -v(1 - \cos\Theta).$$

Die wahrscheinliche Änderung von v_x beim Durchgang der Schicht dx ist folglich gegeben durch

$$dv_x = -vn\,dx \cdot \int_0^\pi (1 - \cos\Theta)\, dq_\Theta.$$

Da man andererseits definitionsgemäß die Beziehung

$$dv_x = -\frac{f(v)}{m} v\,dt = -\frac{f(v)}{m} dx$$

hat, so folgt

$$f(v) = nmv \int_0^\pi (1 - \cos\Theta)\, dq_\Theta. \tag{4a}$$

Wir sehen also, daß $f(v)$ und folglich der Diffusionskoeffizient D in der Hauptsache durch das Integral $\int_0^\pi (1 - \cos\Theta)\, dq_\Theta$ bestimmt ist, während die für die mittlere freie Weglänge maßgebende Größe — der gesamte Wirkungsquerschnitt eines Moleküls — gleich $q = \int dq_\Theta$ ist. In unserem Falle, d. h. unter der Voraussetzung, daß alle Moleküle, mit Ausschluß der betrachteten, unbeweglich sind, drückt sich die mittlere freie Weglänge der letzteren einfach durch den reziproken Wert von qn aus.

Wir wollen nun diese Voraussetzung fallen lassen und die Mitbewegung der anderen Moleküle berücksichtigen. Zu diesem Zwecke fassen wir die soeben betrachtete Bewegung als die relative Bewegung des ausgewählten Moleküls (A) gegen ein anderes (B) auf und fügen die „absolute" Bewegung des Schwerpunktes des Systems (A, B) hinzu. Die Geschwindigkeit dieser Bewegung $\mathfrak{u}$ bleibt bei dem Zusammenstoß unverändert. Die Geschwindigkeit der Moleküle A und B läßt sich dabei als vektorielle Summe bzw. Differenz von $\mathfrak{u}$ und $\mathfrak{v}$ darstellen.

Um die Änderung der Longitudinalkomponente (x) von $\mathfrak{v}_A = \mathfrak{u} + \mathfrak{v}$ zu berechnen, bilden wir das skalare Produkt von $\Delta\mathfrak{v}_A$ mit $\mathfrak{v}_A$ und dividieren es durch den Absolutwert von $\mathfrak{v}_A$. Dies gibt infolge von $\Delta\mathfrak{u} = 0$

$$(\Delta\mathfrak{v}_A)_x = \frac{\Delta\mathfrak{v} \cdot (\mathfrak{v} + \mathfrak{u})}{|\mathfrak{v} + \mathfrak{u}|}$$

oder durchschnittlich mit Rücksicht auf die Gleichwahrscheinlichkeit aller Richtungen von $\mathfrak{u}$ in bezug auf $\mathfrak{v}$

$$(\Delta \mathfrak{v}_A)_x = \mathfrak{v} \cdot \Delta \mathfrak{v} \cdot \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \frac{2\pi \sin \vartheta \, d\vartheta}{\sqrt{v^2 + u^2 - 2vu \cos \vartheta}},$$

wo ϑ den Winkel zwischen $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{u}$ bedeutet.

Die Ausführung der Integration liefert

$$(\Delta \mathfrak{v}_A)_x = \mathfrak{v} \cdot \Delta \mathfrak{v} \cdot \frac{1}{2uv} \left(\sqrt{(v+u)^2} - \sqrt{(v-u)^2}\right),$$

d. h. mit Rücksicht auf $\mathfrak{v} \cdot \Delta \mathfrak{v} = -v^2 (1 - \cos \Theta)$

$$(\Delta \mathfrak{v}_A)_x = \begin{cases} -v\,(1 - \cos \Theta) & \text{bei } u < v, \\ -\dfrac{v^2}{u}(1 - \cos \Theta) & \text{bei } u > v. \end{cases} \tag{5}$$

Dementsprechend erhalten wir die frühere Formel (4a) im ersten Falle, und im zweiten die Formel

$$f(v) = n m \frac{v^2}{u} \int_0^\pi (1 - \cos \Theta)\, dq_\vartheta. \tag{5a}$$

Es sei bemerkt, daß in diesen Formeln Θ nicht die absolute Ablenkung von A bedeutet (d. h. nicht den Winkel zwischen $\mathfrak{u} + \mathfrak{v}$ und $\mathfrak{u} + \mathfrak{v} + \Delta \mathfrak{v}$), sondern die relative Ablenkung in der Bewegung von A in bezug auf das als ruhend gedachte Molekül B.

Die Ausrechnung von $f(v)$ erfordert die Kenntnis des „Teilquerschnitts" dq_ϑ als Funktion des Ablenkungswinkels Θ. In der klassischen Stoßtheorie ergibt sich diese Funktion in folgender Weise. Man betrachtet solche Zusammenstöße, bei welchen der Abstand vom Molekül B — oder genauer seinem Mittelpunkt — zur Geraden, die die Anfangsgeschwindigkeit von A (in seiner relativen Bewegung) enthält, zwischen p und $p + dp$ liegt. Ferner bestimmt man durch Integration der Bewegungsgleichungen den Ablenkungswinkel Θ als Funktion dieses Stoßabstandes p (und selbstverständlich der Anfangsgeschwindigkeit v).

Da Θ mit Zunahme von p im allgemeinen sehr stark abnimmt, kann man dabei $dq_\vartheta = 2\pi p\, dp$ setzen (was strenggenommen einem unendlichen Wirkungsquerschnitt q entspricht) und folglich

$$\int_0^\pi (1 - \cos \Theta)\, dq_\vartheta = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos \Theta)\, p\, dp. \tag{6}$$

Wenn man, wie in der üblichen Theorie, die Atome als starre Kugeln mit einem Durchmesser a behandelt, so hat man die einfache Beziehung

$$p = a \cos \frac{\Theta}{2}.$$

Es wird dabei

$$\int_0^{\pi} (1 - \cos \Theta)\, d q_\omega = \frac{4\pi}{3}\, a^2 = \frac{4}{3}\, q,$$

wo $q = \pi a^2$ den üblichen „gaskinetischen" Querschnitt bedeutet.

Im allgemeinen stellt aber die Ausrechnung des Integrals (6) eine ziemlich komplizierte Aufgabe.

§ 3. Anwendung der wellenmechanischen Stoßtheorie. Einfacher gestaltet sich diese Aufgabe in der neuen wellenmechanischen Stoßtheorie (da man in diesem Falle keine Bewegungsgleichungen zu integrieren hat).

Es gilt nämlich nach dieser Theorie*

$$d q_\omega = \frac{8\pi^3}{h^4}\, M^2\, \frac{v_1}{v_0}\, W^2 \sin \Theta\, d\Theta. \tag{7}$$

Hier ist M die effektive Masse $\left(\frac{1}{M} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)$, v_0 und v_1 die Anfangs- und die Endgeschwindigkeit (in unserem Falle sind beide gleich) und

$$W = \frac{4\pi}{k} \int_0^{\infty} \overline{U}(R)\, R \sin k R\, .\, d R. \tag{7a}$$

$\overline{U}(R)$ bedeutet die gegenseitige potentielle Energie von A und B als Funktion des Abstandes R ihrer Mittelpunkte und k den Betrag des Vektors $\mathfrak{k}_1 - \mathfrak{k}_0$, wo $\mathfrak{k}_0 = \frac{2\pi M}{h}\, \mathfrak{v}_0$ und $\mathfrak{k}_1 = \frac{2\pi}{h}\, M \mathfrak{v}_1$ ist. Wegen der Beziehung

$$k^2 = k_1^2 + k_0^2 - 2 k_1 k_0 \cos \Theta = 2 k_0^2 (1 - \cos \Theta)$$

erhält man

$$\int_0^{\pi} (1 - \cos \Theta)\, d q_\omega = \frac{4\pi^3}{h^4}\, \frac{M^2}{k_0^4} \int_0^{2 k_0} W^2 k^3 d k. \tag{7b}$$

Wir wollen beispielsweise den Ansatz

$$\overline{U}(R) = \frac{A}{R}\, e^{-\alpha R} \qquad (A > 0)$$

* Vgl. ZS. f. Phys. **58**, 791, 1929.

betrachten, der in sehr grober Weise die Abstoßungsenergie zwischen zwei Atomen darstellt. Man hat in diesem Falle (l. c.)

$$W = \frac{4\pi A}{\alpha^2 + k^2},$$

ferner

$$\int_0^{2k_0} W^2 k^3 dk = \frac{(4\pi A)^2}{2}\left[\lg\left(1+\left(\frac{2k_0}{\alpha}\right)^2\right) + \frac{1}{1+\left(\frac{2k_0}{\alpha}\right)^2} - 1\right]$$

und folglich bei $v > u$ nach (4a)

$$f(v_0) = \frac{(4\pi^2 A)^2}{h^3} M m n \frac{1}{k_0^3}\left[\lg\left(1+\frac{4k_0^2}{\alpha^2}\right) + \frac{1}{1+\frac{4k_0^2}{\alpha^2}} - 1\right]. \quad (8)$$

Im Grenzfall $\frac{k_0}{\alpha} \gg 1$ (große Geschwindigkeiten) reduziert sich das eingeklammerte Glied praktisch auf $\lg \frac{k_0^2}{\alpha^2}$. Im entgegengesetzten Grenzfall, der für die langsam bewegten Gasatome jedenfalls bei tiefen Temperaturen annähernd realisiert wird, reduziert sich (8) auf

$$f(v_0) \sim \frac{(4\pi)^4 A^2}{2h^3} \frac{M m n}{\alpha^4} k_0 = \frac{\pi (4\pi)^4}{h^4} \frac{A^2 M^2 m n}{\alpha^4} v_0. \quad (8a)$$

Dieser Ausdruck muß noch gemäß (3a) gemittelt werden. Beschränkt man sich der Einfachheit halber auf die dem Falle $v > u$ entsprechende Formel (4a), so wird mit der Abkürzung $f(v_0) = \gamma v_0$:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{\gamma}\frac{\bar{1}}{v} = \frac{1}{\gamma}\frac{\int_0^\infty e^{-\alpha v^2} v\, dv}{\int_0^\infty e^{-\alpha v^2} v^2 dv} = \frac{1}{\gamma}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$$

d. h.

$$f = \gamma\sqrt{\frac{2\pi kT}{M}} = 2\pi\gamma\bar{v}_r$$

oder

$$f = \frac{2\pi^2 (4\pi)^4}{h^4} \frac{A^2 M^2}{\alpha^4} m n \bar{v}_r, \quad (9)$$

wo $\bar{v}_r = \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}}$ die mittlere (relative) Geschwindigkeit bedeutet $\left(\frac{\bar{1}}{v_r} = \frac{1}{2\pi\bar{v}_r}\right)$. Im Falle gleichartiger Moleküle hat man $M = \frac{m}{2}$ und folglich $\bar{v}_r = \sqrt{2}\,\bar{v}$.

Der gewonnene Ausdruck für f ist genau derselben Art wie derjenige, der sich aus der üblichen Formel $D = \frac{1}{3} l \bar{v}$ in Verbindung mit $l = \frac{1}{\sqrt{2} q n}$ und (1) bei einem festen effektiven Querschnitt $q_{eff.}$ ergibt. Man erhält nämlich in dieser Weise

$$f = \frac{3\sqrt{2} k T q n}{\bar{v}} = \sqrt{2}\, 6 \pi q n m \bar{v},$$

was bei

$$q_{eff.} = \frac{\pi (4\pi)^4}{3} \frac{A^2 M^2}{\alpha^4 h^4} \tag{10}$$

mit (9) identisch wird. Dieser Wert von q ist aber nicht richtig. Nach (7) hat man nämlich

$$q = \frac{8\pi^3}{h^4} \frac{M^2}{k_0^2} \int_0^{2k_0} W^2 k\, dk = \pi \left(\frac{4\pi}{h\alpha}\right)^4 \frac{M^2 A^2}{1 + \frac{4 k_0^2}{\alpha^2}} \tag{10a}$$

oder im betrachteten Falle ($k_0 \ll \alpha$):

$$q = \pi \left(\frac{4\pi}{h\alpha}\right)^4 M^2 A^2,$$

was dreimal größer als $q_{eff.}$ ist*.

Setzt man hier $A \cong \varepsilon^2 = 20 \cdot 10^{-20}$ (ε = Elementarladung), $M \cong 10^{-24}$ (effektive Masse eines Wasserstoffatoms), $h = 6{,}5 \cdot 10^{-27}$ und $\alpha \cong 10^9$ ein, so erhält man $q \cong 10^{-13}$ und $q_{eff.} \cong 10^{-15}$, d. h. einen Wert von der richtigen Größenordnung. Es sei bemerkt, daß der effektive Querschnitt $q_{eff.}$ eine bloße Fiktion darstellt, die man einfach zur Beschreibung der Stoßwirkungen im Sinne der früheren Auffassung gebrauchen kann. Bei den gewöhnlichen Temperaturen ist die mittlere Geschwindigkeit der Wasserstoffatome von der Größenordnung $v \cong 10^5$ cm/sec. Der entsprechende mittlere Wert von $k_0 \cong 2\pi \frac{M v}{h} \cong 10^9$ ist klein genug im Vergleich mit dem angenommenen Wert von α. Für schnellere oder auch für schwerere Atome sind k_0 und α von derselben Größenordnung, so daß die obige Annäherung unzutreffend wird. Um den effektiven Querschnitt (im obigen Sinne) zu berechnen, muß man auf die exakte Formel (8) zurückgreifen. Man erhält dabei eine ziemlich rasche Abnahme von $q_{eff.}$ (sowie eine langsamere Abnahme von q) mit wachsender Geschwindigkeit (im Grenzfall $v = \infty$, $q = q_{eff.} = 0$).

* Es sei bemerkt, daß in der betrachteten Annäherung das Integral (6) mit q zusammenfällt. — In dem früher erwähnten Falle starrer Kugelatome erhält man in derselben Weise $q_{eff.} = \frac{4\pi}{9} a^2 = \frac{4}{9} q$.

Wir wollen uns aber hier mit diesen rechnerischen Einzelheiten nicht aufhalten, um so mehr, als die Formel (8) nur einem grob angenäherten Ansatz für die Wechselwirkungsenergie der beiden Atome entspricht. Im Falle zweier Wasserstoffatome im symmetrischen oder antisymmetrischen Zustand müßte man nach Heitler und London diese Energie durch eine Formel von der Gestalt

$$\overline{U}(R) = \frac{e^{-\alpha R}\varphi_1(R)}{1 + e^{-\alpha R}\varphi_2(R)}$$

mit zwei Polynomen $\varphi_1(R)$ und $\varphi_2(R)$ darstellen. Die Ausführung der Integration bietet aber in diesem Falle große Schwierigkeiten.

Auf ähnliche rechnerische Schwierigkeiten stößt man bei dem Versuche, die van der Waalsschen Attraktionskräfte zu berücksichtigen. Diese Frage soll in einer späteren Mitteilung untersucht werden*. Was die chemischen Attraktionskräfte anbetrifft, so lassen sie sich leicht berücksichtigen durch Ergänzung unseres früheren Ansatzes für die Wechselwirkungsenergie zu

$$\overline{U}(R) = \left(\frac{A}{R} - B\right) e^{-\alpha R} \quad (B > 0).$$

Man erhält dabei nach (7a) $W = 4\pi\left[\frac{A}{\alpha^2 + k^2} - \frac{2B\alpha}{(\alpha^2 + k^2)^2}\right]$. Dies gibt bei kleinen Werten von k_0/α:

$$\int_0^{2k_0} W^2 k^3 dk = 4\pi^2 \left(A - \frac{2B}{\alpha^3}\right)^2 \left(\frac{2k_0}{\alpha}\right)^4.$$

Es genügt also, zur Bestimmung von f, q und $q_{\text{eff.}}$ in den vorhergehenden Formeln die Konstante A durch die Differenz $A - \frac{2B}{\alpha^3}$ zu ersetzen. Man sieht dabei sofort, daß bei Verminderung der Geschwindigkeit, d. h. des Parameters k_0, der Reibungskoeffizient $f(v_0)$ ebenso wie in dem vorher betrachteten Falle nicht unendlich wird, wie dies nach der Sutherlandschen Theorie der Fall sein müßte, sondern endlich bleibt und sogar mit k_0 verschwindet. Der effektive Querschnitt $q_{\text{eff.}}$ strebt dabei einem konstanten Wert zu.

Leningrad. Physik.-Techn. Röntgeninstitut, November 1929.

* Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß man die van der Waalssche Attraktionsenergie durch einen Ansatz von der Form $U''(R) = -\frac{A'}{R^n}[1 - \varphi_n(R)e^{-\alpha R}]$ darstellen kann, mit $n >$ (etwa) 6 und einem Polynom $\varphi_n(R)$, das derart zu wählen ist, daß $U''(R) \cdot R$ bei $R = 0$ endlich bleibt.

Über die Formel für das mittlere Gitterpotential.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 27. November 1929.)

In einer noch im vorigen Jahre erschienenen Arbeit hat H. Bethe die folgende Formel für das mittlere Gitterpotential („äußere Austrittsarbeit" nach Sommerfeld) abgeleitet*:

$$V_0 = \frac{2\pi}{3} n e \sum \overline{r^2}, \tag{1}$$

wo n die Anzahl Atome in der Volumeneinheit und $\sum \overline{r^2}$ die Summe der wellenmechanisch berechneten Mittelwerte der Halbmesserquadrate für die verschiedenen Elektronenbahnen

$$\left(e \sum \overline{r^2} = \int_0^\infty \varrho(r) r^4 dr\right)$$

in einem Atom bedeuten. Auf Grund dieser Formel und mit Rücksicht auf die Tatsache, daß der Ausdruck $\sum \overline{r^2}$ für die diamagnetische Suszeptibilität maßgebend ist, hat L. Rosenfeld** aus den experimentell bestimmten Werten des Brechungsindex der Elektronenwellen in verschiedenen Metallen die entsprechenden diamagnetischen Suszeptibilitäten berechnet. Kürzlich hat L. Pauling*** auf Grund derselben Formel aus der magnetischen Suszeptibilität einiger nicht metallischer Substanzen die für den lichtelektrischen Effekt charakteristische Austrittsarbeit bestimmt.

Durch diese Arbeiten ist die Bedeutung der Formel (1) klar zutage gebracht worden. — Ich möchte nun darauf hinweisen, daß diese Formel von mir schon vor 12 Jahren abgeleitet worden ist, und zwar auf Grund der Vorstellung einer elektrischen Doppelschicht von atomaren Dimensionen auf der Oberfläche fester und flüssiger Stoffe****. Bei ihrer Anwendung auf die Berechnung der lichtelektrischen Schwelle habe ich aber (was jetzt als unrichtig anzusehen ist) die kinetische Energie der Elektronen im Metall außer acht gelassen. Das Potential V_0 habe ich

---

* H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928.

** L. Rosenfeld, Naturwissensch. **17**, 45, 1929.

*** L. Pauling, Phys. Rev. **34**, 954, 1929.

**** J. Frenkel, Phil. Mag. **33**, 298, 1917 [insbesondere Formeln (6) und (7)].

als inneres („intrinsic") Potential des betreffenden Metalls bezeichnet und die Formel (1) auch für nicht metallische Körper verallgemeinert.

Später, im Jahre 1927, habe ich gelegentlich auf den Umstand hingewiesen, daß die Formel (1) sich noch in einer anderen Weise ableiten läßt, und zwar durch eine direkte Mittelung des Potentials im Volumen eines Körpers, einschließlich des von den einzelnen Atomen eingeschlossenen Volumens (das für „freie" Elektronen ebensogut zugänglich ist wie der Zwischenraum*). Jedes Atom läßt sich nämlich durchschnittlich als ein kleiner Kugelkondensator auffassen, außerhalb dessen das Potential verschwindet, während es innerhalb einen positiven, von den Elektronenschalen bis zum Kern zunehmenden Wert hat. Stellt man sich z. B. die Atome als solche Kondensatoren vor, mit dem Kern (Ladung e) im Mittelpunkt und einer einzigen negativen Schale ($-e$) vom Radius R, so erhält man für das mittlere Potential in einem Volumen v, das N solche Atome enthält, den Ausdruck

$$V_0 = \frac{N \int_0^R \left(\frac{e}{r} - \frac{e}{R}\right) 4\pi r^2 dr}{v} = \frac{2\pi}{3} \frac{N}{v} e R^2,$$

der offenbar einen Sonderfall von (1) darstellt und sich leicht verallgemeinern läßt. — Ich möchte gern diese ganz elementare Ableitung den sehr komplizierten Ausführungen von H. Bethe gegenüberstellen.

Es sei zum Schluß noch bemerkt, daß im Falle der Metalle der Beitrag der Leitungselektronen zum „inneren Potential" V_0 durch die Formel (1), die sich strenggenommen auf gebundene Elektronen bezieht, nur sehr grob dargestellt werden kann. Die für diesen Fall notwendige Modifikation habe ich in einer im vorigen Jahre erschienenen Arbeit skizziert**.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut, 23. Oktober 1929.

---

* Atti del Congresso internaz. d. fisici (Como), II. Band. „Nouveaux développements de la théorie électronique des métaux", § 7 (S. 97). Da diese Bemerkung ebenfalls unbeachtet geblieben ist, möchte ich sie hier wiederholen.

** J. Frenkel, ZS. f. Phys. **51**, 232, 1928.

Über das Auftreten einer orientierten Rekristallisation bei Aluminium.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **W. G. Burgers** in Eindhoven (Holland).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1929.)

Es wird darauf hingewiesen, daß die Rekristallisation von Aluminium, im Gegensatz zu der öfters in der Literatur vertretenen Auffassung, im Prinzip nicht „regellos" ist, sondern daß die neuen Kristalle, besonders bei Rekristallisation nach relativ starker Deformation, im allgemeinen eine Anisotropie in ihrer Orientierung aufweisen. Diese Orientierung wird auf eine kristallographisch festgelegte Weise bestimmt durch den Deformationsprozeß, welcher der Rekristallisation vorangegangen ist.

Es wird in der Literatur* mehrmals die Auffassung vertreten, als ob die Rekristallisation von Aluminium „regellos" erfolge, im Gegensatz zu anderen kubisch-flächenzentrierten Metallen (Kupfer, Silber), bei deren Rekristallisation die neuen Kristalle eine bestimmte Anisotropie in ihrer Orientierung („Rekristallisationslage" nach Glocker) aufweisen.

Zweck der vorliegenden kurzen Mitteilung ist, darauf hinzuweisen, daß aus verschiedenen experimentellen Tatsachen hervorgeht, daß auch bei Aluminium die Orientierung der neu entstandenen Kristalle im allgemeinen keine regellose ist. Erstens zeigt sich dies schon in der Tatsache, daß bei der Rekristallisation von gezogenem Draht** und gewalztem Blech*** aus sehr reinem Aluminium die Zug- bzw. Walztextur ganz oder teilweise erhalten bleibt.

Ferner haben Rekristallisationsversuche**** an gewalzten Aluminiumeinkristallen (die Dickenabnahme war in den untersuchten Fällen rund 75 %) sehr deutlich gezeigt, daß die neuen Kristalle bestimmte Orientierungen aufweisen, welche von der relativen Lage von Mutterkristall und Deformationsrichtungen abhängen. Es wurden sowohl Fälle

---

* Vgl. z. B. U. Dehlinger, Ann. d. Phys. (5) **2**, 749, 1992, insbesondere S. 786 u. f.

** Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **19**, 90, 1927; E. Schmid und G. Wassermann, ZS. f. techn. Phys. **9**, 106, 1928.

*** W. G. Burgers und J. C. M. Basart, ZS. f. Phys. **54**, 86, 1929; die dort beschriebene Beobachtung wurde bestätigt von Frhrn. v. Göler und G. Sachs, ebenda **56**, 489, 1929; vgl. auch G. Tammann und A. Heinzel, ZS. f. Metallkde. **19**, 338, 1927.

**** W. G. Burgers und J. C. M. Basart, ZS. f. Phys. **54**, 74, 1929.

gefunden, wo die Rekristallisationstextur eine ausgesprochene Vorzugsorientierung aufwies, als andere, wo diese nur schwach zu erkennen war; auch solche, wo die Kristallitlagen in der ursprünglich vorhandenen Walztextur und in der Rekristallisationstextur mehr oder weniger zusammenfielen, als andere, wo sie stark verschieden waren*.

Es zeigt sich hierbei, daß bei dem gleichen Kristall eine Änderung der relativen Lage von Walzrichtung und Mutterkristall nicht nur eine verschiedene Walztextur, sondern auch eine verschiedene Bearbeitungsrekristallisationstextur hervorruft.

Wie aus Versuchen, die jetzt im Gang sind, hervorgeht, treten ebenfalls bei der Rekristallisation von relativ stark gestauchten Aluminiumeinkristallen ganz bestimmte Vorzugsorientierungen auf, welche auch in diesem Falle mit der relativen Lage von Mutterkristall und Stauchrichtung in reproduzierbarer Weise zusammenhängen. Die Fig. 1 bis 3 mögen dies illustrieren.

Was das Auftreten einer orientierten Rekristallisationstextur im allgemeinen anbelangt, ist es wohl wahrscheinlich, daß, wie Dehlinger** betont hat, dies zusammenhängt mit der Anwesenheit von „orientierten" elastischen Verzerrungen im deformierten Metall. Diese Orientierung wird festgelegt durch den Deformationsprozeß, welchem das Metall vor der Rekristallisation unterworfen war. Nach unserer Meinung sind es die Vorgänge, welche sich genau in den wirksamen Gleitebenen und in der unmittelbaren Nähe solcher Ebenen (also an den Grenzen benachbarter Gleitlamellen) bei einer bestimmten Gleitung abspielen,

---

* Die von v. Göler und Sachs gemachte Bemerkung (ZS. f. Phys., l. c., S. 492), daß bei Aluminium eine von der Walztextur verschiedene Rekristallisationstextur anscheinend überhaupt nicht auftritt, hat also keine allgemeine Gültigkeit.

** U. Dehlinger, l. c. In dieser Arbeit werden bestimmte Annahmen bezüglich der Orientierung der im deformierten Metall als Keime auftretenden Gitterstellen entwickelt. Es bedarf einer näheren Untersuchung, inwiefern diese Vorstellungen bei einer genaueren Betrachtung des vorhandenen Tatsachenmaterials aufrecht erhalten werden können. Nach Dehlinger (l. c., S. 787) ist z. B. eine Verbreiterung der Debyelinien eine Bedingung für das Auftreten einer von der Walzlage abweichenden Rekristallisationslage. Bohlin-Aufnahmen von zwei gewalzten Aluminiumeinkristallen (Nr. II und III aus der schon erwähnten Arbeit in der ZS. f. Phys.), deren Rekristallisationslagen verschieden waren von den ursprünglichen Walztexturen (l. c., Fig. 3 und 4, 6 und 7), zeigten das Kupfer-$K\alpha$-Dublett vollkommen scharf, wie dies bekanntlich für deformiertes polykristallinisches Aluminium immer gefunden wird.

deren Kenntnis den Schlüssel liefern würde für die Lösung des Problems der verschiedenen Rekristallisationslagen des deformierten Aluminiums*.

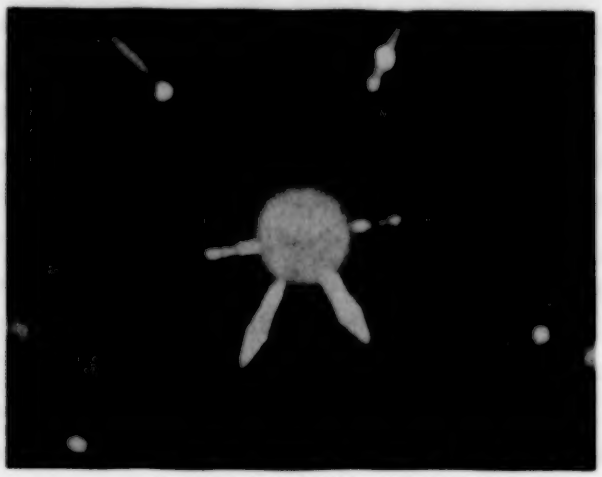


Fig. 1. Laueaufnahme des gestauchten Kristallscheibchens vor dem Glühen. Durchstrahlung in der Stauchrichtung.

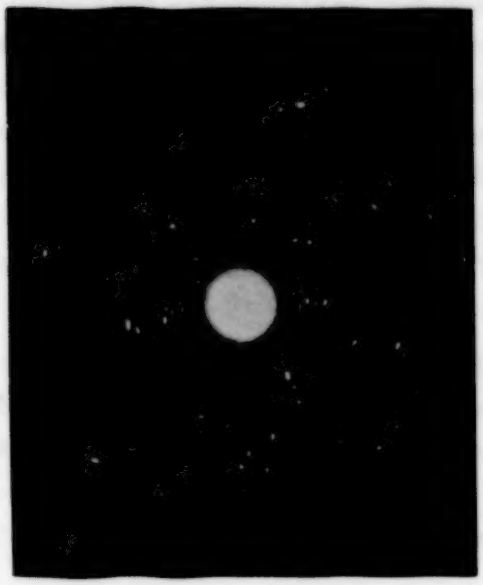


Fig. 2.
Laueaufnahme des rekristallisierten Scheibchens (es wurde während $^1/_4$ Minute bei 600° C geglüht). Durchstrahlung wie in Fig. 1.

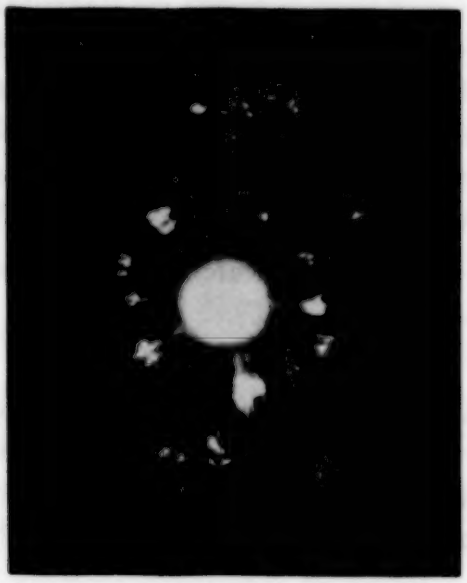


Fig. 3. Schwenkaufnahme des um 30° gedrehten (von dem Stand bei senkrechter Durchstrahlung gerechnet) rekristallisierten Scheibchens. Drehachse vertikal. In dieser Aufnahme tritt die Anisotropie in den Kristallitlagen viel deutlicher hervor als in der Laueaufnahme in Fig. 2.

Auftreten einer orientierten Rekristallisation bei Aluminium. Die Versuchsprobe war ein aus einem Einkristall gedrehtes Scheibchen, welches zwischen zwei ebenen parallelen Platten in der von Taylor und Farren (l. c.) beschriebenen Weise von 1250 μ auf 650 μ gestaucht worden war. — Alle Aufnahmen mit Molybdänstrahlung.

* Vielleicht hängt auch das verschiedene Verhalten der verschiedenen flächenzentrierten Metalle bei der Rekristallisation, trotz der „makroskopischen" Gleich-

In dieser Hinsicht sind die Untersuchungen von G. I. Taylor* über die „Drehung" von Gitterteilen, welche die Folge ist von Gleitung über begrenzte Gebiete in den wirksamen Gleitebenen, und die von K. Yamaguchi** über die Feinstruktur der Gleitlinien und die auftretenden inneren Verzerrungen in deformierten Aluminiumeinkristallen von besonderem Interesse. Es besteht die Möglichkeit, aus einem Studium der Rekristallisation von Einkristallen, welche einem bekannten Deformationsprozeß unterworfen sind, einen weiteren Einblick in den Zusammenhang zwischen einem bestimmten Deformationsvorgang und der Lage der durch nachfolgende Rekristallisation entstandenen Kristalle zu erhalten. Die Versuche über die Rekristallisation von relativ schwach (durch Dehnung) deformierten Einkristallen*** haben jedoch gezeigt, daß in diesem Falle zwar eine Vorzugsorientierung in bezug auf die Lage des Mutterkristalls vorhanden ist, daß aber die Streuung in den Lagen der relativ wenigen entstandenen Kristalle zu groß ist, um etwas Bestimmtes bezüglich obenstehender Frage daraus abzuleiten. Aus diesem Grunde wurde die Rekristallisation von gestauchten Einkristallen in Angriff genommen. In dem Stauchen liegt nämlich ein Prozeß vor, der es ermöglicht, die Kristalle relativ stark zu deformieren, während der Verlauf dieses Prozesses (im Gegensatz zum viel verwickelteren Walzprozeß), wenn bestimmte Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, aus den Arbeiten von G. I. Taylor und W. S. Farren**** bekannt ist.

Aus der Durchführung dieser Versuche hat sich jetzt folgendes ergeben:

1. Die Orientierung der durch Rekristallisation entstandenen Kristallite geht im großen und ganzen aus der Lage des Mutterkristalls durch Drehung des Gitters um die senkrecht zu der wirksamen Gleitrichtung in der wirksamen Gleitebene liegende Achse hervor, und zwar müssen bei mehrfacher Gleitung die den verschiedenen wirksamen Gleit-

---

artigkeit ihrer Deformation (Gleitung entlang identischen Gleitebenen und Gleitrichtungen), mit Unterschieden in diesem „feinsten" Mechanismus der Deformation zusammen.

* G. I. Taylor, Trans. Faraday Soc. **24**, 121, 1928.

** K. Yamaguchi, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **8**, 289, 1928; **9**, 277, 1929; **11**, 151, 223, 1929.

*** W. G. Burgers und J. C. M. Basart, ZS. f. Phys. **51**, 545, 1928.

**** D. h. die Stauchdeformation von Aluminiumeinkristallen ist aus den Arbeiten von G. I. Taylor und W. S. Farren [Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 529, 1926; (A) **116**, 16, 1927] bekannt bis zum selben Grad wie die Zugdeformation (Gleitebenen und Gleitrichtungen bekannt).

richtungen entsprechenden Drehungsachsen jede für sich berücksichtigt werden.

2. Der Drehungssinn für jede Achse ist der, welchen G. I. Taylor (Trans Faraday Soc., l. c.) und K. Yamaguchi (l. c. **11**, 151) für die örtlichen Krümmungen (sei es zufolge Zertrümmerung oder elastischer Biegung) der wirksamen Gleitebenen gefunden haben, nämlich derjenige, in welchem sich zwischen den Gleitlamellen befindende Rollen zufolge der Gleitung gedreht haben würden.

Über diese Resultate und ihre Bedeutung für die Erklärung der verschiedenen Rekristallisationslagen wird in einer ausführlichen Mitteilung berichtet werden.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Oktober 1929.

Serienspektren der leichtesten Elemente im extremen Ultraviolett.

Von **Algot Ericson** und **Bengt Edlén** in Uppsala.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1929.)

Mit einem von Prof. M. Siegbahn konstruierten Vakuumspektrographen ist es uns gelungen, die Lichtstärke und das Auflösungsvermögen im extremen Ultraviolett wesentlich zu erhöhen und Serienspektren bis 100 Å zu erhalten. Es wird hier der Spektrograph beschrieben, und vorläufige Resultate einer Untersuchung der Vakuumfunkenspektren der leichtesten Elemente bis 5 Bor werden mitgeteilt *.

Im Wellenlängengebiet zwischen den weichsten Röntgenstrahlen und dem extremen Ultraviolett sind während der letzten Jahre die Messungen von beiden Seiten her so weit vorgeschritten, daß die beiden Gebiete zurzeit ineinandergreifen**. So sind die Röntgenspektren mit Plangitter bei streifender Inzidenz von Thibaud*** bis 68 Å und von Söderman**** bis 113 Å in der K-Reihe systematisch verfolgt. Osgood† hat mit Konkavgitter einige diffuse Linien erhalten, die er Wellenlängen zwischen 45 und 215 Å zuschreibt, über deren Ursprung aber noch große Unsicherheit herrscht. Leider sind genaue Messungen nach Osgoods Verfahren nicht möglich.

Die Röntgenspektren sind durch Elektronenstöße gegen eine feste Antikathode erregt, wobei die Nachbaratome im Raumgitter eine Verbreiterung der Spektrallinien bewirken. Be$K\alpha$ bei λ 113 zum Beispiel dehnt sich über 11 Å aus****. Das Spektrum eines Vakuumfunkens dagegen, das von frei schwebenden Atomen im Raume zwischen den beiden Elektroden ausgesandt wird, besteht aus ganz scharfen Linien oder Gruppen, die bei genügender Dispersion in solche aufgespaltet werden können. Es scheint somit, als ob von den beiden im Zwischengebiet vorkommenden Strahlungsarten nur das von der optischen Seite her erweiterte Funkenspektrum einen genauen Aufschluß über den Bau der freien Atome gibt, die Röntgenspektren dagegen die Energiestufen im Raumgitter zeigen.

Das extrem ultraviolette Spektrum wurde von V. Schumann bis 1250 Å aufgenommen und dann von Th. Lyman im Heliumspektrum bis

---

* Eine kurze Notiz hierüber ist schon erschienen; Nature **124**, 688, 1929.

** In dieser kurzen Darlegung sehen wir von den zahlreichen photoelektrischen und anderen indirekten Methoden zunächst ab.

*** J. Thibaud, C. R. **185**, 642, 1927.

**** M. Söderman, ZS. f. Phys. **52**, 795, 1929.

† T. H. Osgood, Phys. Rev. **30**, 567, 1927.

510 Å erweitert. Es folgen so (1919 bis 1921) die außerordentlich erfolgreichen Arbeiten von R. A. Millikan*, dem es gelang, mit Hilfe einer neuen Lichtquelle, dem Vakuumfunken, eine große Anzahl von Linien im extremen Ultraviolett zu entdecken und das Spektrum bis 155,7 Å zu erweitern. Diese Grenze war vor allem durch das Reflexionsvermögen der Gitter gesetzt, und wir wollen daher die Bedingungen einer Totalreflexion kurz untersuchen.

Bezeichnen wir mit Θ den Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Reflexionsebene, so gilt für den Totalreflexionswinkel Θ_m bei geringer Absorption

$$\sin \Theta_m = \sqrt{2\delta},$$

wo δ mit dem Brechungsindex folgendermaßen zusammenhängt:

$$n = 1 - \delta.$$

Wenn wir die Drude-Lorentzsche Dispersionsformel in diesem Bereich als gültig annehmen und die Eigenfrequenzen vernachlässigen, erhalten wir

$$\delta = \frac{e^2}{2\pi c^2 m} \cdot N \cdot \lambda^2 > 0.$$

Man kann also eine Totalreflexion von Wellenlängen größer als $\lambda = k . \sin \Theta$ erwarten, wo Θ den Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Gitterfläche bedeutet und die Konstante k aus obiger Formel berechnet wird. In Millikans wie in den meisten übrigen Vakuumspektrographen fallen die Strahlen senkrecht auf das Gitter, also $\Theta = 90^0$, und es lag daher nahe, durch Verminderung von Θ das Reflexionsvermögen im Gebiet der kürzesten Wellenlängen zu erhöhen.

Zu diesem Zwecke hatte Prof. M. Siegbahn einen Vakuumspektrographen konstruiert, der im Herbst 1928 in der Werkstatt des hiesigen Instituts gebaut wurde. Wir haben dann auf Veranlassung von Prof. Siegbahn im Frühling 1929 die Einjustierung und Prüfung des Spektrographen unternommen und nach kleinen Veränderungen an ihm die vorliegende Untersuchung der Vakuumfunkenspektren der leichtesten Elemente begonnen.

Die Beschreibung des Spektrographen. Das Prinzip der Montierung ist aus Fig. 1 ersichtlich**. Die Strahlen treffen das Gitter G aus Spiegelmetall unter 10° Glanzwinkel, wobei sich die kürzeste, totalreflektierte Wellenlänge nach obiger Formel zu 40 Å berechnen läßt. Der

* R. A. Millikan und J. S. Bowen, Phys. Rev. **23**, 1, 1924.

** Dieselbe Aufstellung haben B. Hoag, Astrophys. Journ. **66**, 225, 1927 und T. H. Osgood, l. c., benutzt.

Spalt S steht vertikal auf dem Rowlandkreis, und die Platte muß längs desselben Kreises gebogen werden, um die Spektrogramme in ihrer ganzen Länge scharf zu erhalten. Auf einer 25 cm langen Platte wird das Spektrum bis 1250 Å mit folgender Dispersion erhalten:

bei	100 Å	3,5 Å/mm
„	1000 „	6,5 „

Gegenüber der gewöhnlichen Gittermontierung bei normalem Einfall, wo die Dispersion nahezu konstant 18 Å/mm ist, bietet die neue Aufstellung somit einen erheblichen Gewinn an Auflösungsvermögen (Fig. 2). Wegen der raschen Veränderung der Dispersion ist aber eine lineare Interpolation nicht mehr erlaubt, außer wenn die Standardlinien sehr dicht liegen, vielmehr muß eine geeignete Interpolationsformel benutzt werden (S. 662).

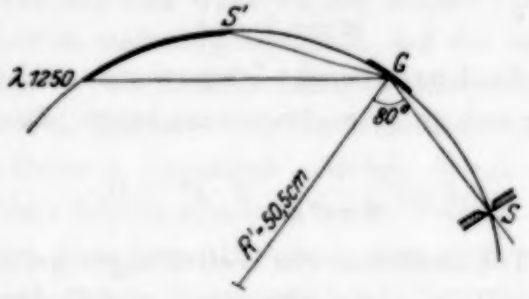


Fig. 1.

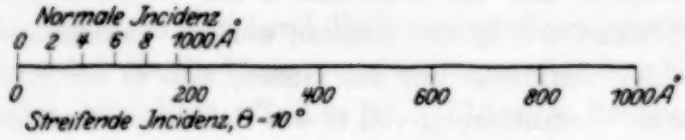


Fig. 2.

Das Gitter vom National Physical Laboratory in London ist auf Spiegelmetall im Januar 1927 mit 571 Strichen/mm leicht geritzt. Der Krümmungsradius ist 101 cm und die geritzte Fläche 35×50 mm². Mit demselben Gitter hat Ekefors* in einem Spektrographen bei normalem Einfall Messungen im Aluminiumspektrum von 1850 bis 420 Å ausgeführt. Auf keiner seiner Aufnahmen sind Spektrallinien unter 320 Å wahrnehmbar. Auch sind die kürzesten Linien schwach und diffus. Das stimmt mit Bowens** Beobachtung überein, daß nur einzelne neu geritzte Gitter Wellenlängen unter 300 Å reflektieren und diese Fähigkeit nach Verlauf einiger Monate allmählich verlieren. Das Reflexionsvermögen wäre auch von den vom Funken entweichenden Gasen schnell verdorben.

* E. Ekefors, ZS. f. Phys. **51**, 471, 1928.
** J. S. Bowen, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 89, 1926.

Bei dem hier benutzten Spektrographen scheinen derartige Schwierigkeiten ganz behoben zu sein. Wir erhalten ein sehr intensives Spektrum unter 300 Å, woraus wir auf fast vollkommene Reflexion schließen können. Die jetzige Grenze bei 100 Å scheint mehr von der Lichtquelle als vom Reflexionsvermögen abhängig zu sein*.

Der Spektrograph ist zum größten Teil aus Messing gebaut. Eine runde Metallplatte P (Fig. 3), die von einem Holzstativ vertikal

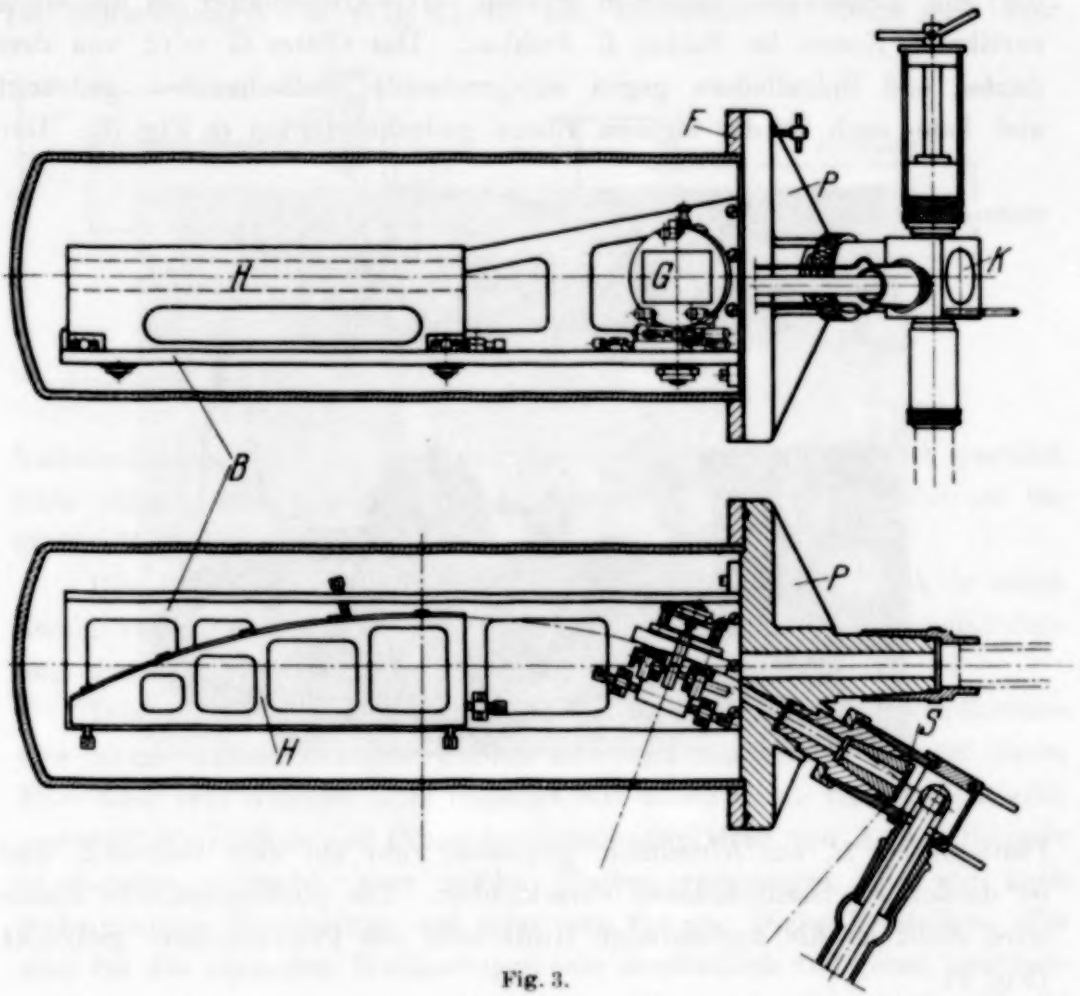


Fig. 3.

gehalten wird, trägt die übrigen Teile des Apparates in solcher Weise, daß der Spalt, das Gitter und der Plattenhalter starr miteinander verbunden sind. An P ist ein 40 cm langer Freiträger B angeschraubt, auf welchem der Gitter- und der Plattenhalter liegen. Über das Ganze wird ein eiserner Zylinder (Länge 40 cm, innerer Durchmesser 16 cm) mittels

* Diese Vermutung ist neulich ganz bestätigt worden (siehe „Zusatz").

kleiner Räder auf Schienen geschoben (Fig. 4). Der Flansch F ist mit Ramsayfett geschmiert und wird dicht an die Platte P gepreßt. In derselben Platte ist schräg gegen die Achse des Spektrographen ein durchbohrter Konus eingeschraubt, der den Spalt S und die Funkenkammer K trägt.

Die Spaltbacken sind aus gehärtetem Stahl geschliffen und können leicht zwecks Reinigung und Einstellung der Spaltweite, gewöhnlich 0,01 mm, auseinandergenommen werden. Der Gitterhalter ist um einen vertikalen Konus im Balken B drehbar. Das Gitter G wird von drei Zapfen und Spiralfedern gegen entsprechende Stellschrauben gedrückt und kann auch in der eigenen Ebene gedreht werden (s. Fig. 3). Der

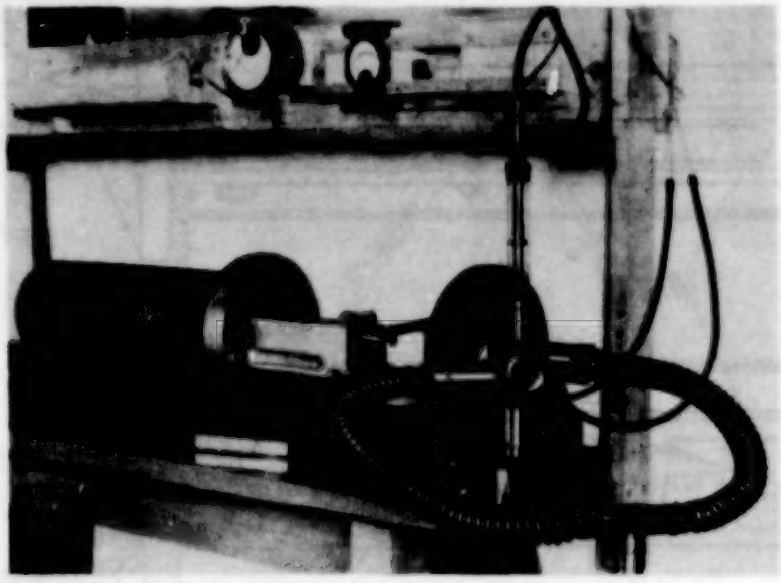


Fig. 4.

Plattenhalter H, aus Aluminium gegossen, ruht auf dem Balken B und ist darauf mit Stellschrauben verschiebbar. Die photographische Platte wird dicht an die kreisförmige Hinterseite des Plattenhalters gedrückt (Fig. 5).

Bei der Einjustierung des Spektrographen wird der Spalt S (Fig. 1) gedreht und das Gitter G verschoben, bis eine vertikale und scharfe Abbildung S' des von einer Glühbirne beleuchteten Spaltes in solcher Lage entsteht, daß $SG = S'G$. Hierauf bestimmt man mittels Probeaufnahmen diejenige Lage des Plattenhalters, in welcher die Spektrogramme in ihrer ganzen Länge scharf erscheinen.

Die Funkenkammer ist eine Metallröntgenröhre vom Siegbahntypus, die mit Funkenelektroden versehen ist (Fig. 4). Die obere Elek

trode wird durch einen Glasschliff isoliert, während die untere, die man in vertikaler Richtung verstellen kann, zusammen mit dem ganzen Spektrographen geerdet ist. Der Funke ensteht 15 mm vor dem Spalt. Der größte Abstand, in welchem der Funke bei gutem Vakuum noch überspringt, ist vom Stoffe der Elektroden abhängig und kann zwischen 0,1 und 1 mm variieren. Als Hochspannungsquelle diente ein mit Wechselstrom (130 Volt, 50 Perioden) getriebenes Resonanzinduktorium. Im Schwingungskreis (Fig. 6) ist ein Luftfunke in Reihe mit dem

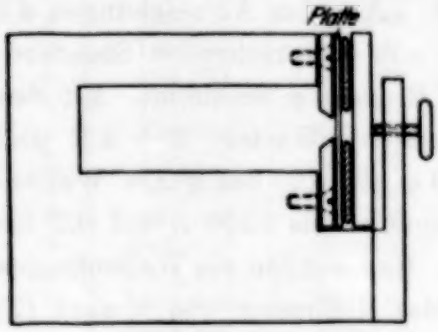


Fig. 5.

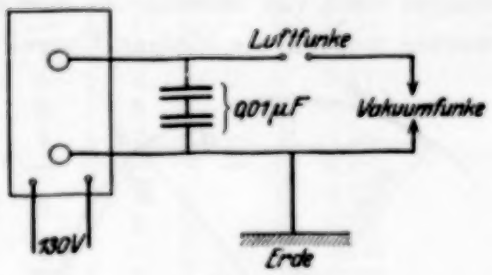


Fig. 6.

Vakuumfunken und ein Kondensator von 0,01 μF Kapazität parallel dazu eingeschaltet. Die Spannung kann bei 30 Amp. Primärstrom bis 60 000 Volt emporsteigen.

Die Funkenkammer und der Spektrograph werden durch je einen Zweig einer zweiarmigen Tombakröhre durch eine Scheibenmolekular- und eine Kapselpumpe evakuiert.

Die lichtempfindliche Schicht soll längs des Rowlandkreises von 50 cm Radius gebogen werden und muß somit entweder auf einem Film oder sehr dünnem Glas liegen. Wir haben durch Öl sensibilisierte, gewöhnliche Platten und Filme als Schumannplatten von Adam Hilger in London versucht, aber solche Platten vorgezogen, die wir nach Schumanns Vorschriften auf Glas von 0,4 mm Dicke herstellen. Sie sind für die kürzesten Wellenlängen sehr empfindlich und geben kontrastreiche Spektrogramme ohne Schleier. Das Glas ist im Format 4×26 cm^2 geschnitten.

Die Berechnung der Wellenlängen. Für das Konkavgitter gilt

$$m\lambda = e\,(\sin\varphi - \sin\psi), \qquad (1)$$

wo e die Gitterkonstante, φ den Einfalls- und ψ den Reflexionswinkel bedeuten. Aus Fig. 7 erhalten wir

$$\varphi = \psi + \alpha,$$
$$x = 2\alpha R' = \alpha R.$$

Dabei ist α der Beugungswinkel, x der Abstand der Spektrallinie von dem direkt reflektierten Spaltbild, R' der Radius des Rowlandkreises und R der Krümmungsradius des Gitters. Wenn wir den Wert von ψ in Gleichung (1) einführen, wird

$$m\lambda = e\sin\varphi - e\sin\left(\varphi - \frac{x}{R}\right). \qquad (2)$$

Hier ist e mit hinreichender Genauigkeit bekannt und x wird in einem Hilgerschen Komparator mit 15 cm-Schraube auf 0,001 mm gemessen. R und φ kennen wir aber nur annähernd. Aus den Abweichungen $d\lambda$ einiger nach (2) berechneter Wellenlängen von entsprechenden Standardwerten werden die kleinen Korrektionen dR und $d\varphi$ bestimmt. Mit den verbesserten Werten $R + dR$ und $\varphi + d\varphi$ gibt (2) das ganze Wellenlängengebiet bis 1250 Å auf 0,2 bis 0,3 Å. Nun werden die Wellenlängen für jedes Millimeter von x nach (2) auf 0,001 Å berechnet und zu einer Tabelle zusammengestellt, woraus λ für beliebiges x sehr bequem interpoliert wird. Für jede Platte müssen wir zuletzt eine Korrektionskurve mit Hilfe aller vorkommenden Standardlinien ziehen, um so die Fehler auf einige hundertstel Å zu vermindern.

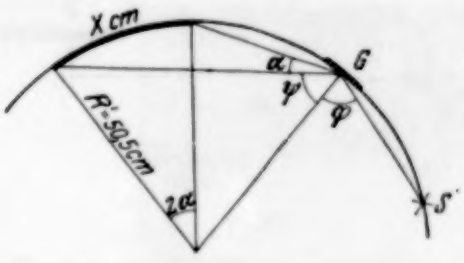


Fig. 7.

Über 500 Å haben wir die Wasserstofflinie 1215,683 und die Standardlinien von Bowen und Ingram* benutzt. Aus dem Gebiet unter 500 Å, wo hinreichend genaue Messungen bisher nicht vorlagen, ist jetzt eine Reihe von Spektrallinien in höheren Ordnungen erhalten die wir vorläufig als Standardwerte verwenden. Diese Wellenlängen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die dritte Spalte enthält die Anzahl von Messungen in den verschiedenen Ordnungen und gibt somit einen Aufschluß über die Zuverlässigkeit der einzelnen Linien. In keinem Falle dürften die Fehler 0,03 Å übersteigen.

Um die gute Übereinstimmung verschiedener Ordnungen und Platten zu zeigen, haben wir in Tabelle 2 als Beispiel die Bestimmung des Dubletts bei λ 238 (O IV) gegeben.

Die Aufnahmen. Die Platten sind im allgemeinen bei 0,01 mm Spaltweite 5 bis 20 Minuten exponiert worden. Die obere Hälfte der Platte

---

* J. S. Bowen und S. B. Ingram, Phys. Rev. **28**, 444, 1926; J. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 231, 1927.

Tabelle 1. Standardwellenlängen.

Int.	λ I. Å vac.	ν cm^{-1}	Ordnung				Element
			2	3	4	5	
1	100,250	997 506	1	1	—	—	Be III
4	160,071	624 723	4	2	2	—	Al IV
3	161,682	618 498	3	1	2	—	Al IV
2	172,893	578 392	1	—	—	—	O VI
2	173,057	577 844	1	—	1	—	O VI
2	192,781	518 723	3	1	1	—	O V
2	192,900	518 403	3	1	1	—	O V
2	195,868	510 548	1	—	1	—	O IV
3	196,007	510 186	1	1	1	—	O IV
3	199,263	501 849	2	—	1	—	Li II
4	207,209	482 605	4	1	1	—	O IV
5	238,360	419 533	5	5	4	2	O IV
7	238,571	419 162	5	5	5	2	O IV
6	266,992	374 543	4	4	2	—	O III
2	289,196	345 786	2	—	—	—	C IV
3	303,412	329 585	3	3	1	—	O III
3	303,493	329 497			1	—	O III
2	303,663	329 312	2	1	—	—	O III
7	303,792	329 173	3	3	3	—	O III
3	305,609	327 216	3	3	2	—	O III
3	305,669	327 151		3	2	—	O III
5	305,761	327 053	3	3	3	—	O III
2	305,834	326 975	2	1	—	—	O III
5	312,426	320 076	2	3	1	—	C IV
7	320,978	311 548	4	4	3	—	O III
3	322,561	310 019	3	2	—	—	C III
5	328,449	304 461	5	4	—	—	O III
4	328,740	304 192	4	2	—	—	O III
5	341,200	293 083	2	1	—	—	C III
4	345,301	289 602	4	4	—	—	O III
5	360,623	277 298	3	1	—	—	C III
7	371,727	269 015	2	2	—	—	C III
5	373,800	267 523	4	3	—	—	O III
4	374,019	267 366		4	—	—	O III
6	374,085	267 319	4	4	—	—	O III
2	374,170	267 258		2	—	—	O III
10	374,196	267 240	1	1	—	—	N III
3	374,328	267 145	1	2	—	—	O III
15	374,436	267 068	3	2	—	—	O III—N III
4	384,030	260 396	3	3	—	—	C IV
4	384,174	260 298	3	3	—	—	C IV
8	386,203	258 931	3	3	—	—	C III
5	395,562	252 805	1	3	—	—	O III
4	434,973	229 900	2	—	—	—	O III
8	459,472	217 641	3	—	—	—	C III
8	459,600	217 581	3	—	—	—	C III
6	499,515	200 194	3	—	—	—	C III
4	511,501	195 503	2	—	—	—	C III
7	518,250	192 957	1	—	—	—	B III
6	538,148	185 823	3	—	—	—	C III
6	538,306	185 768	3	—	—	—	C III
7	574,266	174 135	3	—	—	—	C III

Tabelle 2.

Platte	Ordnung			
	2	3	4	5
1	238,365	355	364	383
	572	564	573	578
2	238,351	355	359	—
	574	568	571	—
3	238,348	342	354	—
	566	549	565	—
4	238,360	356	372	374
	585	569	581	585
5	238,381	347	—	—
	591	560	564	—

war während des größten Teils der Exposition abgeschirmt, um da die stärksten Linien meßbar zu erhalten (Fig. 12). Auch das Zentralbild wurde mit einem Schirm abgeblendet und zuletzt einige zehntel Sekunden belichtet.

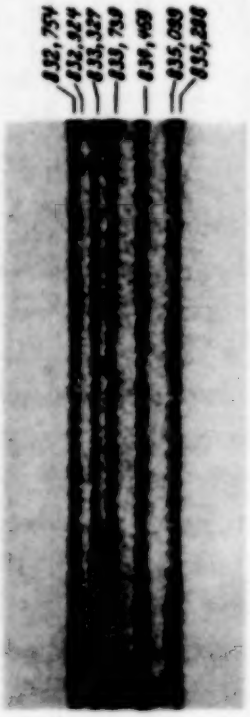


Fig. 8.

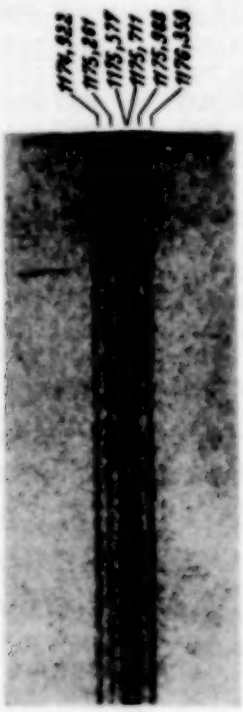


Fig. 9.

Wegen des schrägen Einfalls der Strahlen entstehen, wie die Reproduktion zeigt, von intensiven Spektrallinien einseitige Schatten, die bisweilen die Ausmessung erschweren.

Das Auflösungsvermögen des Gitters wird durch die beiden Reproduktionen (Fig. 8 und 9) der bekannten Multipletts λ 834 und λ 1175 gezeigt, die bei 0,005 mm Spaltweite in der ersten Ordnung aufgenommen

sind. Die beigefügten Wellenlängen sind von Bowen aus höheren Ordnungen erhalten.

Das Spektrum im Gebiet der kürzesten Wellenlängen. Vor der Beschreibung der Spektren einzelner Elemente wollen wir kurz einen Vergleich mit früheren Messungen im Gebiet der kürzesten Wellenlängen machen.

Wie schon gesagt, war die bisherige Grenze der optischen Spektren bei λ 155,7 von Millikan* im Kupferspektrum erreicht. Dasselbe Spektrum hat auch Thibaud nach der Plangittermethode aufgenommen wobei die Überlegenheit vor allem „in dem außerordentlichen Dispersionsvermögen des Instruments" bestehen soll**. Ein einziger Blick auf die Reproduktion seines Spektrums zeigt aber, daß das Auflösungsvermögen außerordentlich gering ist und durch das Millikans weit übertroffen wird. Die im langwelligen Röntgengebiet so erfolgreiche Methode mit Plangitter bei streifender Inzidenz scheint also nach Thibauds Ergebnissen für das extreme Ultraviolett weniger geeignet zu sein.

Folgende Tabelle gibt die Messungen im Kupferspektrum von Millikan und Thibaud.

Millikan		Thibaud	Millikan		Thibaud
Int.	λ	λ	Int.	λ	λ
0	155,7	144	0	198,5	
0	159,4		0	200,6	
0	164,6	163	0	203,8	
0	169,7		0	207,2	
0	186,1		1	210,9	210
0	189,2	188			

Nun zeigen unsere Aufnahmen vom Kupferspektrum (Fig. 10), daß den von Millikan gemessenen Linien in der Tat die Intensitätsmaxima sehr verwickelter Liniengruppen entsprechen. Die große Lichtstärke des Kupferspektrums bei kleiner Dispersion wird hierdurch erklärt. Unsere Messungen umfassen etwa 140 Linien von 126 bis 200 Å, gegen 7 Linien bei Millikan, mit einem kleinsten gemessenen Abstand zweier benachbarter Linien von 0,10 Å. Wir geben hier keine Wellenlängen, sondern verweisen nur auf die Reproduktion des Spektrums (Expositionsdauer 4 Min., Spaltweite 0,005 mm). Die übrigen Eisenmetalle haben ähnliche Spektren.

* R. A. Millikan und J. S. Bowen, l. c.

** J. Thibaud, Phys. ZS. **29**, 249, 1928; C. R. **182**, 1141, 1926.

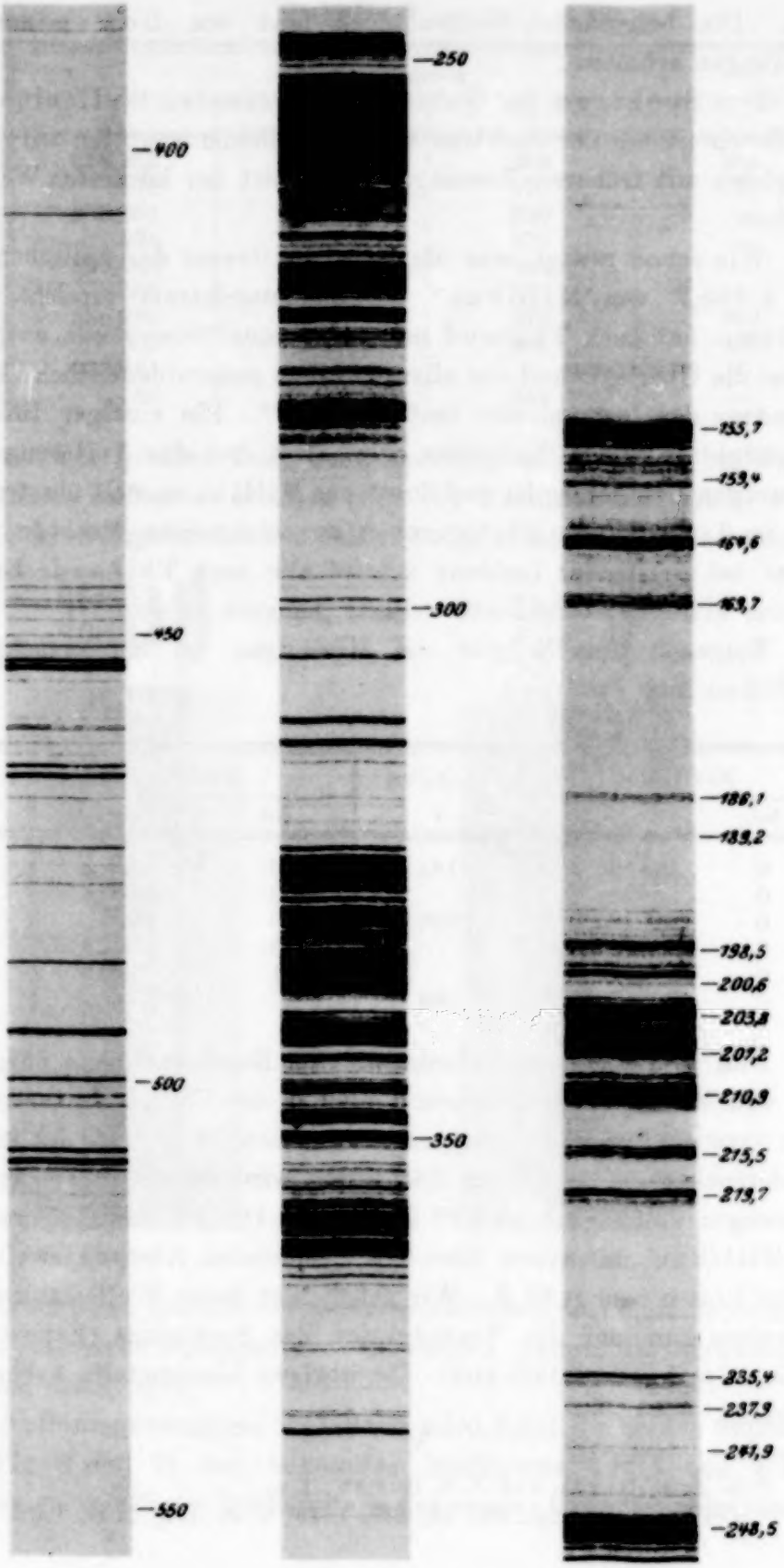


Fig. 10. Das Kupferspektrum im extremen Ultraviolett. In der obersten Zeile sind Millikans Wellenlängen unterhalb 250 Å eingezeichnet.

Auch mit Elektroden aus reinem Aluminium haben Millikan und Bowen eine Aufnahme erhalten, wo sie sehr kurze Wellenlängen gemessen haben.

Spektrum mit Aluminiumelektroden nach Millikan und Bowen*.

Int.	λ	Element
0	136,6	O, Al
0	144,3	O, Al
0	162,4?	Al $L_{\text{I}} - M_{\text{III}}$
0	186,9?	Al $L_{\text{III}} - M_{\text{V}}$
0	200,0?	Al $L_{\text{II, III}} - M_{\text{III}}$
0	219,1?	O, Al
0	221,5?	O, Al
0	225,9?	O, Al
0	230,8	Al $L_{\text{I}} - M_{\text{II}}$
0	233,8	O
1	238,6	O

Um einen Aufschluß über die Verhältnisse in diesem bis jetzt ganz unerforschten Gebiet zu geben, wollen wir unsere Darstellung von Sauerstoff und Aluminium vorwegnehmen und hier die kürzesten Wellenlängen bis λ 238 zusammenstellen (vgl. Fig. 11)**.

Die Tabelle enthält sämtliche in diesem Gebiet auf drei Platten gemessenen Linien. Die Spektrogramme sind mit Elektroden aus Beryllium, reinem Aluminium und Aluminium mit geschmolzener Borsäure erhalten, und sie sind so ausgewählt worden, daß sie alle gemessenen Linien umfassen und zugleich den Schlüssel der Identifizierung geben. Die Al-Linien erkennen wir leicht an der großen Intensität bei Al und fast vollkommener Abwesenheit bei Be. Auch ist O VI leicht von den übrigen Sauerstoffspektren zu trennen, denn es kommt mit H_3BO_3 sehr stark hervor und fehlt fast ganz auf den übrigen Platten. Dagegen wird es schwieriger, O V und O IV zu trennen. Mehrere der Linien sind aber in Serien eingeordnet worden, und dann sind die übrigen wegen ihrer Intensitäten auf verschiedenen Platten zu O V oder O IV geführt. Es sei betont worden, daß sowohl Wellenlängen wie Bezeichnungen nur vorläufige sind; um ein sicheres Urteil geben zu können, brauchen wir ein größeres Plattenmaterial, das unter verschiedenen Erregungsbedingungen aufgenommen ist. Die kürzesten Wellenlängen ($\lambda < 150$) können vielleicht um 0,1 Å fehlerhaft sein; die übrigen sind genauer (s. auch Tabelle 1).

* l. c.

** Nach dem Einsenden des Manuskriptes ist dieses Gebiet gegen kürzere Wellenlängen sehr erweitert worden und eine große Anzahl neuer Wellenlängen gemessen (siehe „Zusatz").

Tabelle 3.

Al-H_3BO_3		Al-Al		Be-Be	
Int.	λ	Int.	λ	Int.	λ
				2	100,25 Be III
1	115,85 O VI				
0	116,36 O VI				
		0	116,51 Al		
		0	116,99 Al		
		0	124,10 Al		
		0	124,60 Al		
		0	125,54 Al		
1	129,74 O VI Al	1,5	129,73 Al		
1	129,86 O VI				
0	130,41 Al	1	130,40 Al		
		0	130,86 Al		
0	131,77 O V				
0	132,26 O VI				
0	135,55 O V				
0	138,10 O V				
2	150,07 O VI			0	150,08 O VI
1,5	151,50 O V	0	151,53 O V	2	151,49 O V
0	156,17 O V				
0	159,38 O V			0	159,30 O V
3	160,07 Al	4	160,07 Al	0	160,01 Al
2	161,68 Al	3	161,68 Al		
1	164,66 O V	0	164,63 O V	2	164,64 O V
0	166,18 O V, IV			0	166,17 O V, IV
1	168,00 O V, IV	0,5	167,97 O V	2	168,00 O V, IV
0	170,24 O V, IV			0	170,21 O V, IV
0	171,12 O V, IV			0	171,10 O V, IV
2	172,18 O V	1,5	172,14 O V	3,5	172,17 O V
3	172,89 O VI			1 d	173,04 O VI
3	173,06 O VI				
				0	174,12 O IV
1	177,79 O IV			0	177,79 O IV
1 d	181,26 O IV			1	181,24 O IV
1 d	181,94 O IV			1 d	181,98 O IV
1	182,80 O IV			1	182,79 O IV
1 d	184,10 O VI				
1	185,76 O V	0	185,70 O V	1	185,74 O V
0	186,94 O IV			0	186,87 O IV
0	188,19 O IV			0	188,13 O IV
1 d	191,71 O IV	0	191,67 O IV	1	191,70 O IV
3	192,18 O IV	1	192,15 O IV	3	192,18 O IV
4 d	192,85 O V	2	192,79 O V	4 d	192,88 O V
		2	192,91 O V		
0	194,57 O V	0	195,85 O IV	1	194,59 O V
3 d	195,94 O IV	0,5	195,99 O IV	3 d	195,97 O IV
0	197,98 O IV, V				
0	200,87 O IV			0,5	200,95 O IV
0	201,02 O IV				
1	202,31 O V	0 d	202,27 O V	1	202,32 O V
1	202,98 O IV	0	202,88 O IV	1,5	202,98 O IV
		0	203,01 O IV		
3	203,84 O V	1,5	203,84 O V	2,5	203,85 O V
4 d	207,20 O IV	3	207,20 O IV	4	207,21 O IV

Al-H_3BO_3		Al-Al		Be-Be	
Int.	λ	Int.	λ	Int.	λ
2	207,77 O V	0	207,75 O V	2	207,78 O V
0	212,60 O IV				
1	212,99 O IV			0	213,01 O IV
3 d	214,09 O IV	0	213,99 O IV	3 d	214,09 O IV
		1,5	214,12 O IV		
2 d	215,14 O V	0,5	215,06 O V	3	215,14 O V
		0,5	215,20 O V		
1	215,97 O V	0	215,99 O V	1	215,98 O V
2	220,31 O V	1	220,30 O V	3	220,31 O V
1	221,60 O IV			0	221,59 O IV
1	222,73 O IV (C)			1	222,73 O IV (C)
2	225,27 O IV	0	225,22 O IV	1	225,26 O IV
1 d	227,51 O V, IV	0 d	227 50 O IV	1 d	227,49 O V, IV
4	231,15 O IV	1,5	231,08 O IV	4 d	231,21 O IV
		2	231,26 O IV		
5	233,50 O IV	4,5	233,52 O IV	6	233,57 O IV
		0	234,19 O IV, V		
		0	234.63 O IV, V		
5	238,36 O IV	4	238,34 O IV	6	238,38 O IV
7	238,54 O IV	5	238,57 O IV	5	238,60 O IV

Wenn wir die Resultate jetzt mit den Messungen von Millikan und Bowen vergleichen (Fig. 11), können eigentlich nur λ 238,6, 233,8, 230,8 und vielleicht 162,4 sicher erkannt werden. Besonders auffallend ist die Abwesenheit vieler unserer stärksten Linien, z. B. λ 172, 192, 207 und 214, die wir in mehreren Ordnungen gemessen haben.

In diesem Gebiet hat auch Mollie Weinberg* eine Reihe von Wellenlängen bis 124 Å in guter Übereinstimmung mit Millikan gegeben. Die Realität dieser Linien ist aber großem Zweifel unterzogen**.

Die Serienspektren der leichtesten Elemente. Wir wollen jetzt die Resultate einer Untersuchung der Elemente Li bis F besprechen, die aus den Messungen von mehr als 1500 Linien auf 10 Platten erhalten sind. Zunächst werden nur H, He, Li, Be und B behandelt, wovon H und He nur wegen der Vollständigkeit mitgenommen sind; die Ergebnisse bei den Spektren von C, N, O und F werden in späteren Abhandlungen mitgeteilt werden.

Es sind zurzeit viele verschiedene Termbezeichnungen in Gebrauch. Um die Darstellung sowohl bei den einfacheren wie den komplizierten Spektren einheitlich zu machen, haben wir durchgehends die Terme nach

* M. Weinberg, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 138, 1925.

** Vgl. Lyman, Spectroscopy of the Extreme Ultraviolet, 1928, S. 108.

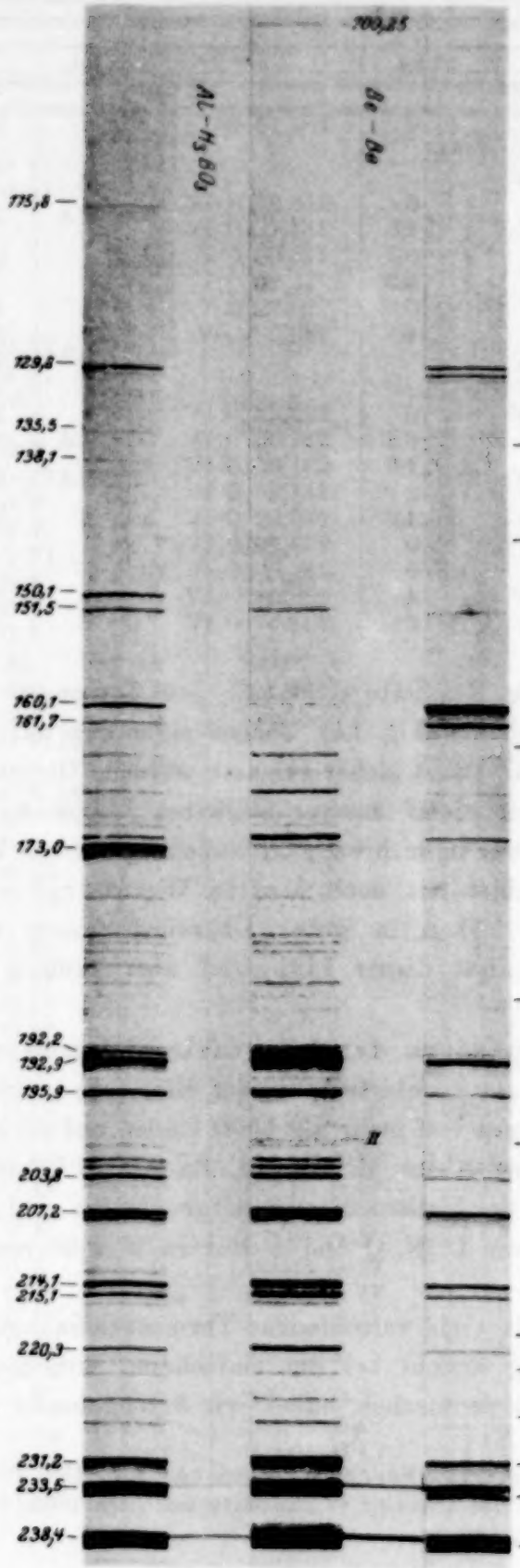


Fig. 11. Das Spektrum von Be, O und Al im extremen Ultraviolett. In der obersten Zeile sind Millikans Wellenlängen eingezeichnet.

der Russell-Hundschen Theorie bezeichnet, aber daneben die älteren Paschenschen Termsymbole gegeben. In den zunächst behandelten Spektren sind ja diese Symbole ganz ausreichend.

Wasserstoff. Die erste Linie der Lymanserie erscheint intensiv auf allen Platten. Einige Spektrogramme zeigen auch die zweite Linie. Der Wert λ 1215,683 wird aus Paschens* $R_{\mathrm{H}} = 109677{,}69$ berechnet und ist als Normalwellenlänge angenommen.

Tabelle 4. Wasserstoff.

Int.	λ I. Å vac.	ν cm^{-1}	
2	1215,683	82258,27	$R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right)$ $1\,^2S-2\,^2P$
0	1025,70	97494	$R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{3^2}\right)$ $1\,^2S-3\,^2P$

Helium. Wahrscheinlich gibt es keine Heliumlinien auf unseren Platten. Es ist aber bemerkenswert, daß eine intensive Linie λ 303,792, die auf allen Platten vorkommt und dem Sauerstoff zugeschrieben wird, in der ersten und vierten Ordnung mit zwei berechneten Wellenlängen von He II genau zusammenfällt. Die folgende Tabelle enthält alle Linien, die dem He II möglicherweise zugehören können.

Tabelle 5.

Int.	λ I. Å vac.	ν cm^{-1}	λ ber.	
0	1215,180	82292,3	1215,191	$4\,R_{\mathrm{He}}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{4^2}\right)$ $2\,^2P-4\,^2D$
6	303,792	329173	303,798	$4\,R_{\mathrm{He}}\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right)$ $1\,^2S-2\,^2P$
1	256,45	389940	256,330	$4\,R_{\mathrm{He}}\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{3^2}\right)$ $1\,^2S-3\,^2P$

Als R_{He} ist 109722,1 genommen. Die Abweichung bei λ 256 liegt indessen außerhalb der Fehlergrenzen. Die Entscheidung zwischen O und He ist vorläufig nicht möglich. Es ist vor allem nötig, die Linie $4\,R_{\mathrm{He}}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{3^2}\right)$ bei λ 1640 gleichzeitig auf der Platte aufnehmen zu können, ehe wir λ 1215,180 als erste oder vierte Ordnung bezeichnen.

Lithium. Das Lithiumspektrum wurde mit Aluminiumelektroden aufgenommen, von denen die untere ausgebohrt und mit metallischem

* F. Paschen-R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren, 1922.

Lithium, $LiOH$ oder $LiNO_3$, gefüllt war. Wir haben die drei ersten Linien der früher nicht gefundenen Serie $1\,^1S_0 - m\,^1P_1$ im Singulettsystem von Li II erhalten (Fig. 12). Davon ist $1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$ in der zweiten und vierten Ordnung (in der dritten wird sie von λ 597,818 verdeckt) in guter Übereinstimmung gemessen:

Platte	Ordnung		
	2	3	4
1	199,264	—	199,262
2	199,264	—	—

Es sind keine anderen Li-Linien auf unseren Platten vorhanden, obgleich die von S. Werner* gemessenen Wellenlängen 1198,0, 1166,4 und 1132 ins erreichbare Gebiet fallen.

Tabelle 6. Lithium.

Int.	λ I. Å vac.	ν cm^{-1}	Bezeichnung
3	199,263	501 849	Li II $1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$ $1\,S - 2\,P$
1	177,99	561 829	Li II $1\,^1S_0 - 3\,^1P_1$ $1\,S - 3\,P$
0	171,54	582 954	Li II $1\,^1S_0 - 4\,^1P_1$ $1\,S - 4\,P$

Mit Hilfe der von S. Werner* bestimmten P-Terme berechnen wir den Grundterm $1\,^1S_0$ wie folgt:

Tabelle 7.

m =	$1\,^1S_0 - m\,^1P_1$	$m\,^1P_1$	$1\,^1S_0$
2	501 849	108 263	610 112
3	561 829	48 330	610 159
4	582 954	27 247	610 201

Wir nehmen als besten Wert 610 112 cm^{-1} und erhalten so die Ionisationsspannung von Li II:

$$610\,112 \,.\, 1{,}2339 \,.\, 10^{-4} = 75{,}282 \text{ Volt.}$$

Beryllium. Das Spektrum (Fig. 11) ist mit einem 60000 Voltfunken zwischen metallischen Berylliumelektroden erhalten und zeigt in drei Ordnungen die kürzeste in optischen Serienspektren bisher gemessene Wellenlänge, Be III $1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$ bei 100 Å. Einige der folgenden Linien der Serie $1\,^1S_0 - m\,^1P_1$ sind auf der Originalplatte sichtbar, aber können nicht genau gemessen werden. Außer diesen und den beiden von Millikan

* S. Werner, Studier over spektroskopiske Lyskilder, Kjøbenhavn 1927.

und Bowen† gemessenen Linien in Be II sind keine mit Sicherheit dem Beryllium zuzuschreiben††.

Tabelle 8. Beryllium.

Int.	λ I. Å vac.	ν cm^{-1}	Bezeichnung
0	1143,01	87 488	Be II $2\,^2P - 4\,^2D$ $2p - 4d$
1	1036,31	96 496	Be II $2\,^2S - 3\,^2P$ $2s - 3p$
2	100,250	997 506	Be III $1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$ $1S - 2P$
	(2. Ordnung 100,262)		
	(3. „ 100,237)		

Das Spektrum von Be III ist bisher niemals beobachtet und folglich der Term $2P$ noch unbekannt. Wir haben von He I und Li II aus einen wahrscheinlichen Wert in folgender Weise extrapoliert. Nach Grotrian††† wird $\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z_a + s_a}{\bar{n}}$ gesetzt. Wir wollen annehmen, daß $\bar{n}$ und s_a für einen bestimmten Term in einer Reihe homologer Spektren konstant sind. Aus He I und Li II erhalten wir für $2\,^1P_1$ $\bar{n} = 2{,}0176$ und $s_a = 0{,}0041$, woraus $2P$ (Be III) zu 243 263 cm^{-1} berechnet wird. Wir haben so $1\,^1S_0$ (Be III) 1 240 769 $\pm$ 800 cm^{-1} mit einem Fehler, der größtenteils von der Extrapolation herrührt. Die Ionisationsspannung von Be III wird also

$$153{,}10 \pm 0{,}10 \text{ Volt.}$$

Tabelle 9 gibt eine Zusammenstellung der Termwerte $1\,^1S_0$ und $2\,^1P_1$ nebst entsprechenden effektiven Quantenzahlen n^* für die homologen Spektren He I††††, Li II, Be III. Die n^* sind mit folgenden Rydbergkonstanten berechnet:

$$R_{He} = 109\,722{,}1,$$
$$R_{Li} = 109\,728{,}6,$$
$$R_{Be} = 109\,730{,}5.$$

Egil A. Hylleraas hat neulich nach denselben Methoden, wie er sie schon für He I benutzte§, die Ionisationsspannungen von Li II und Be III berechnet und dabei eine fast vollkommene Übereinstimmung mit

† J. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **28**, 256, 1926.

†† Vgl. „Zusatz".

††† W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen. Berlin 1928.

†††† Nach Paschen-Götze, Seriengesetze der Linienspektren, 1922, u. Lyman, Nature **110**, 278, 1922.

§ Egil A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929.

Tabelle 9.

	He I	Li II	Be III
$1\,^1S_0$ . . .	198 280	610 112	1 240 769
n^*	0,743 89	0,848 17	0,892 15
$2\,^1P_1$ . . .	27 176	108 263	243 263
n^*	2,009 36	2,013 49	2,014 87

den spektroskopischen Werten erhalten. Die Resultate, die noch nicht veröffentlicht sind, hat er uns aber liebenswürdig in einem Briefe mitgeteilt.

Ionisationspotentiale in Volt.

	He I	Li II	Be III
Berechnet (Hylleraas)	24,46	75,26	153,13
Spektroskopisch gemessen . . .	24,47 †	75,282	153,10

Diese Übereinstimmung ist ja ein glänzender Erfolg des von Hylleraas entwickelten Verfahrens und gibt eine überzeugende Bestätigung der quantentheoretischen Grundlagen.

Bor. Das Borspektrum haben wir auf eine einzige Platte (Fig. 12) aufgenommen. In die untere der dabei benutzten Aluminiumelektroden war ein Loch gebohrt und geschmolzene Borsäure, H_3BO_3, gegossen. Die Aufnahme zeigt ein sehr intensives Sauerstoffspektrum, das besonders im Gebiet unter 200 Å das der übrigen Platten übertrifft. Sehr bemerkenswert ist das plötzliche Hervortreten von O VI auf dieser einzigen Platte (Tabelle 3). Unter den verschiedenen Ionisationsstufen von Bor liegt B I außerhalb dieses Wellenlängengebietes, aber B II und besonders B III treten stark auf. Im alkaliähnlichen B III-Spektrum sind jetzt alle Linien gefunden, die mit einiger Intensität in diesem Gebiet zu erwarten sind. Von B IV gibt es dagegen keine Spuren auf der Platte. Tabelle 10 enthält sämtliche von uns gemessenen Borlinien.

In B II ist nur die Kombination $2\,^1S_0 - 3\,^1P_1$ neu gefunden. Mit Hilfe des von Bowen und Millikan gegebenen Wertes $2\,^1S_0 = 194\,325{,}9$ erhalten wir

$$3\,^1P_1(\mathrm{B\,II}) = 50\,221\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

† Th. Lyman, Nature **110**, 278, 1922.

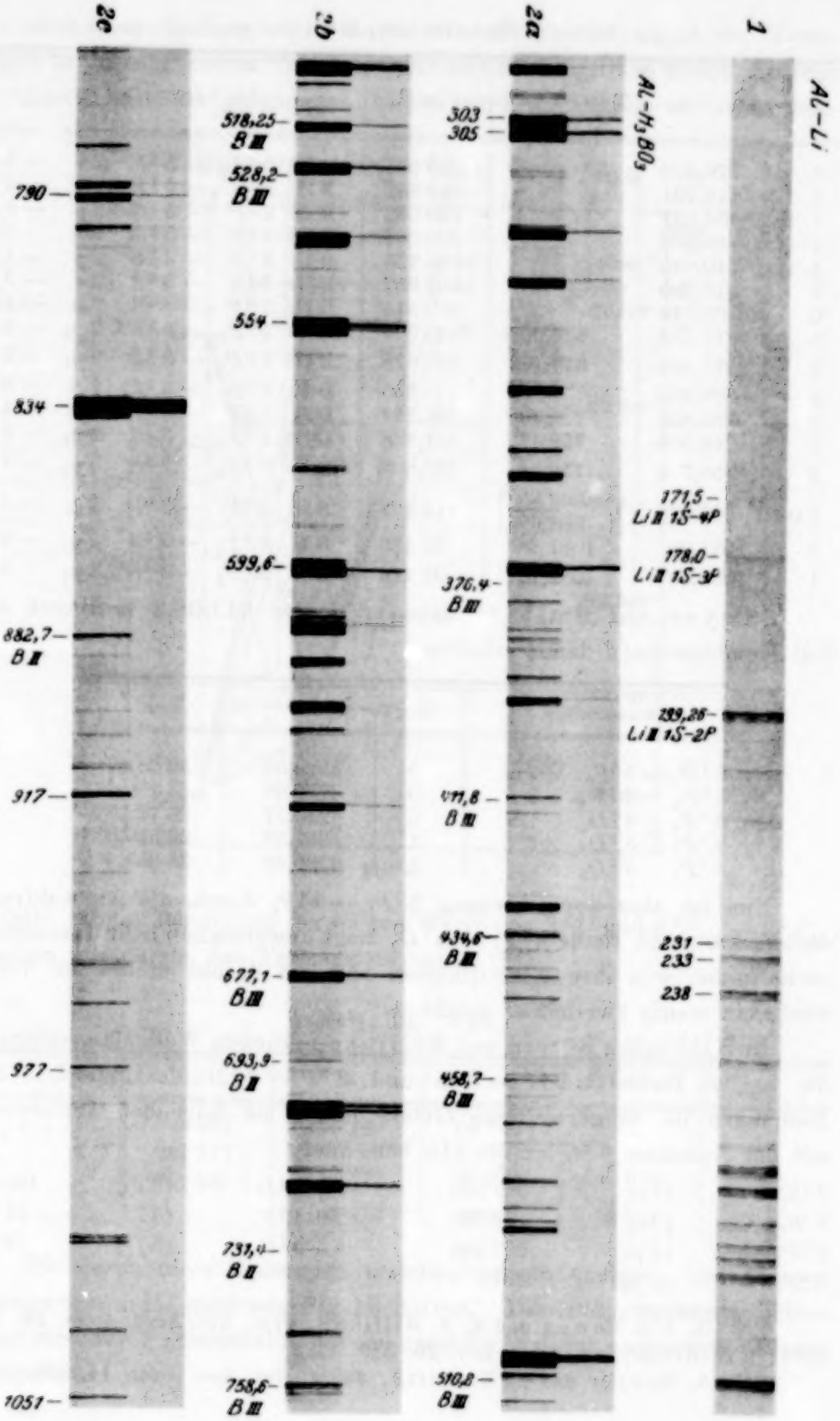


Fig. 12. Das Spektrum von Lithium und Bor im extremen Ultraviolett.

Tabelle 10. Bor.

Int.	λ I. Å var.	λ Bowen und Millikan*	ν cm^{-1}	Bezeichnung
1	376,372		265 695	B III $2\,^2S$ — $5\,^2P$ $2s$ — $5p$
2	411,791		242 842	B III $2\,^2S$ — $4\,^2P$ $2s$ — $4p$
1	434,627		230 082	B III $2\,^2P$ — $6\,^2D$ $2p$ — $6d$
1	458,700		218 007	B III $2\,^2P$ — $5\,^2D$ $2p$ — $5d$
4	510,843		195 735	B III $2\,^2P$ — $4\,^2D$ $2p$ — $4d$
7	518,250		192 957	B III $2\,^2S$ — $3\,^2P$ $2s$ — $3p$
0	528,219		189 315	B III $2\,^2P$ — $4\,^2S$ $2p$ — $4s$
6	677,015	677,01	147 707	B III $2\,^2P_{1/2}$ — $3\,^2D$ $2p_2$ — $3d$
6	677,161	677,16	147 675	B III $2\,^2P_{3/2}$ — $3\,^2D$ $2p_1$ — $3d$
2	693,939		144 105	B II $2\,^1S_0$ — $3\,^1P_1$ $2S$ — $3P$
0	731,436	731,46	136 717	B II $2\,^3P$ — $4\,^3D$ $2p$ — $4d$
1	758,505	758,47	131 838	B III $2\,^2P_{1/2}$ — $3\,^2S$ $2p_2$ — $3s$
2	758,704	758,68	131 804	B III $2\,^2P_{3/2}$ — $3\,^2S$ $2p_1$ — $3s$
3 Du	882,675	882,55 / 882,69	113 292	B II $2\,^3P$ — $3\,^3D$ $2p$ — $3d$
0	1081,90	1081,88	92 430	B II $2\,^3P_{0,1}$ — $3\,^3S$ $2p_{2,3}$ — $3s$
1	1082,08	1082,10	92 414	B II $2\,^3P_2$ — $3\,^3S$ $2p_1$ — $3s$

Sawyer und Smith** haben $3\,^1P_1$ zu 51 008,2 bestimmt und fünf Kombinationen damit erhalten:

Kombination	Int.	λ	ν cm^{-1}
$3\,^1P_1 - 5\,^1S_0$	3	3323,34	30 081,6
$3\,^1P_1 - 4\,^1P_1$	0	4290,90	23 298,6
$3\,^1P_1 - 4\,^1D_2$	0	4214,17	23 722,8
$3\,^1P_1 - 5\,^1D_2$	1	2981,53	33 530,0
$3\,^1P_1 - 6\,^1D_2$	1	2566,40	38 953,4

Nun ist aber der Übergang $3\,^1P_1 - 4\,^1P_1$ durch die Auswahlregel verboten, und die Reihe $3\,^1P_1 - m\,^1D_2$ zeigt unwahrscheinliche Intensitätsverhältnisse, was ihre Klassifikation und die daraus erhaltenen Termwerte ein wenig zweifelhaft macht.

In B III haben Bowen und Millikan in diesem Wellenlängenbereich die beiden Dubletts $2\,^2P - 3\,^2S$ und $2\,^2P - 3\,^2D$ identifiziert. Aus Messungen im längerwelligen Gebiet haben sie folgendes Termsystem mit der Annahme $5\,^2G = 39\,515$ berechnet:

$2\,^2S_{1/2}$	$(2s)$	305 938	$3\,^2D$	$(3d)$	109 870
$3\,^2S_{1/2}$	$(3s)$	125 736	$4\,^2F$	$(4f)$	61 742
$2\,^2P_{3/2}$	$(2p_1)$	257 545	$5\,^2G$	$(5f^1)$	39 515
$2\,^2P_{1/2}$	$(2p_2)$	257 579			

* B III, J. S. Bowen und R. A. Millikan, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 199, 1924; B II, dieselben, Phys. Rev. **26**, 310, 1925.

** R. A. Sawyer und F. R. Smith, Journ. Opt. Soc. Amer. **14**, 301, 1927.

Aus einer Rydbergtabelle haben wir die Fortsetzungen der Termfolgen $m\,^2S$, $m\,^2P$ und $m\,^2D$ extrapoliert und die möglichen Kombinationen berechnet. Die so gefundenen Linien sind in Tabelle 10 zusammen-

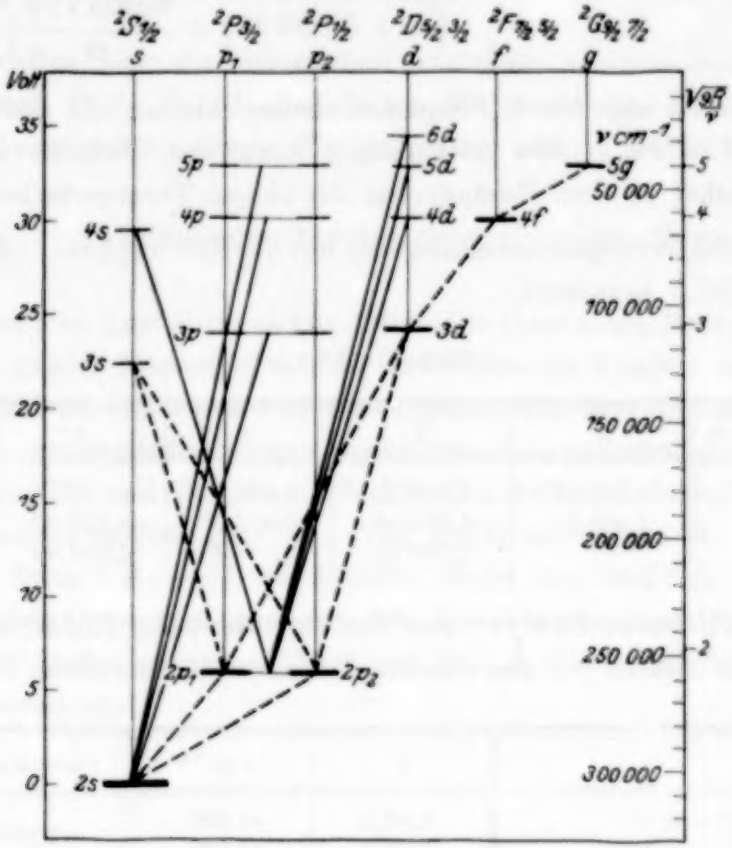


Fig. 13.

gestellt. Unter Benutzung der obigen Werte von $3\,^2D$ und $2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}$ erhalten wir daraus das Termsystem von B III.

Tabelle 11. B III.

$m =$	2	3	4	5	6
$^2S_{1/2}$	305 937	125 740	68 246	—	—
$^2P_{1/2}$	257 577	112 980	63 095	40 242	—
$^2P_{3/2}$	257 545				
^2D	—	109 870	61 806	39 554	27 479

Die durch diese Messungen erzielte Vervollständigung des Niveauschemas von B III geht aus Fig. 13 hervor. Die früher bekannten Übergänge sind durch gestrichelte, die neu gefundenen durch ausgezogene Linien angegeben.

Die diffuse Nebenserie $2P - mD$ kann durch eine Hicksche Formel in folgender Weise genau dargestellt werden:

$$\nu = 257\,553{,}3 - \frac{9 \cdot 109\,731{,}5}{\left(m + 0{,}996\,357 + \frac{0{,}003\,714}{m}\right)^2}.$$

Die Grenze ist also nur 8 Frequenzeinheiten kleiner als das Mittel von $2\,^2P_{1/2}$ und $2\,^2P_{3/2}$. Die Abweichung kann von Meßfehlern herrühren und gibt daher zu einer Veränderung der obigen Termwerte keinen Anlaß.

Die effektiven Quantenzahlen sind mit der Rydbergkonstante $R = 9 \cdot R_H = 9 \cdot 109\,731{,}5$ berechnet.

Tabelle 12. n^*.

$m =$	2	3	4	5	6
S	1,796 68	2,802 53	3,804 07	—	—
P	1,958 16	2,956 56	3,956 30	4,953 90	—
D	—	2,998 11	3,997 35	4,996 80	5,994 96

In B III haben Sawyer und Smith† vier neue Linien klassifiziert, deren Wellenzahlen wir aus unserem Termsystem berechnen können:

	λ	ν cm^{-1}	ν berechnet
$3\,^2P - 4\,^2S$	2267,0	44 097	44 734
$3\,^2P - 4\,^2S$	2266,4	44 109	
$4\,^2P - 5\,^2D$	4311,9	23 185	23 541
$4\,^2D - 5\,^2P$	4677,9	21 371	21 564

Die Abweichungen liegen außerhalb der Fehlergrenzen und müssen somit auf unrichtige Identifizierung zurückgeführt werden. Ein solcher Irrtum ist im sehr einfachen B III-Spektrum im extremen Ultraviolett nicht wahrscheinlich. Die aus unseren Termwerten berechneten effektiven Quantenzahlen zeigen auch einen besseren Gang als die von Sawyer und Smith. Wir geben als Beispiel die n^* für die Reihe mP in B III nach Sawyer und Smith. Sie sind mit $R = 9 \cdot R_H$ berechnet.

$m =$	2	3	4	5
n^* . . .	1,9578	2,9650	3,9677	4,9436

† l. c.

Es wäre eine eingehende Untersuchung des Borspektrums im sichtbaren und ultravioletten Gebiet sehr wünschenswert, damit die obigen Abweichungen erklärt werden könnten. Arbeiten in dieser Richtung sind zurzeit im hiesigen Institut im Gange.

Wir wollen hier die Gelegenheit ergreifen, unserem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn für wertvolle Ratschläge und dauerndes Interesse an dieser Untersuchung unseren herzlichsten Dank zu sagen.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, November 1929.

Zusatz bei der Korrektur. Mit Hilfe einer neuen Hochspannungsquelle mit großer Kapazität ist die Ionisation im Funken sehr erhöht worden. Es sind jetzt die ersten Glieder des der Lymanreihe entsprechenden wasserstoffähnlichen Spektrums von vollständig ionisiertem Lithium (Li III) und Beryllium (Be IV) bei 135,02 Å bzw. 75,94 Å in zwei Ordnungen meßbar erhalten. Von Be III erscheinen die drei ersten Linien der Serie $1\,S - m\,P$ bei 100,25, 88,34 und 84,78 Å, wovon der erste in sieben Ordnungen gemessen ist. Das Aluminiumspektrum besteht jetzt aus 42 Linien zwischen 132,9 und 90,4 Å, die zu Al IV, V und VI geführt worden sind.

Über das Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten der Alkalien.

Von **E. Fermi** in Rom.

(Eingegangen am 25. Nov. 1929.)

Nach den bekannten Intensitätsregeln sollte das Intensitätsverhältnis der Komponenten für alle Dublette der Hauptserie der Alkalien 2 : 1 sein. Die experimentell gefundenen Verhältnisse weichen, hauptsächlich bei Cäsium, sehr weit von dem theoretischen Werte ab. In vorliegender Arbeit wird diese Unstimmigkeit zwischen Theorie und Experiment erklärt.

Nach den zuerst von Dorgelo und Burger aufgestellten und später durch die Quantenmechanik begründeten Intensitätsregeln sollte das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten für alle Dublette der Hauptserie der Alkalien 2 : 1 sein. Dagegen weichen die experimentell bestimmten Verhältnisse in einigen Fällen sehr weit von diesem theoretischen Werte ab, und zwar hat das Insensitätsverhältnis auch für die Linien desselben Elements einen verschiedenen Wert. Die Abweichungen des beobachteten Verhältnisses von 2 wachsen sehr stark mit der Atomnummer des Elements und sind also am größten für Cs. Übrigens ist das Verhalten des ersten Dubletts der Hauptserie von dem der anderen Dublette sehr verschieden. Für das erste Dublett findet man Verhältnisse sehr nahe an 2, vielleicht etwas kleiner. Für das zweite Dublett ist dagegen das Verhältnis größer als 2, und die Abweichungen sind in einigen Fällen sehr erheblich. So z. B. findet Rasetti* für das zweite Dublett des Cs aus sehr genauen Messungen nach der Methode der anomalen Dispersion das Intensitätsverhältnis 3,85. Wesentlich übereinstimmende Ergebnisse wurden auch von anderen Forschern nach verschiedenen Methoden erhalten. So finden z. B. Füchtbauer und Wolff** in einer kürzlich erschienenen Arbeit die Verhältnisse 3,3 und 4,7 für das zweite und dritte Dublett des Cs.

In der vorliegenden Arbeit möchte ich zeigen, wie man diese Resultate theoretisch deuten kann. Wir werden nämlich beweisen, daß man das Intensitätsverhältnis 2 findet, wenn man in die Integrale, welche quantenmechanisch die Intensitäten bestimmen, die ungestörten Eigenfunktionen einsetzt. Setzt man dagegen in dieselben Integrale die gestörten Eigen-

* F. Rasetti, Cim. **1**, 115, 1924.

** C. Füchtbauer und H. W. Wolff, Ann. d. Phys. **3**, 359, 1929.

funktionen ein, so findet man Intensitätsverhältnisse in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die große Störung des Intensitätsverhältnisses des zweiten Dubletts des Cs (3,85 statt 2) hat darin ihren Grund. Bei allen Alkalidämpfen ist die Intensität des ersten Dubletts der Hauptserie etwa 100mal größer als die Intensität des zweiten Dubletts. Sei nun ψ_i die ungestörte Eigenfunktion irgendeines Terms i, dann kann die gestörte Eigenfunktion bekanntlich in der Form

$$\psi_i + \sum_k' \alpha_{ik} \psi_k$$

geschrieben werden, wo die α_{ik} kleine Koeffizienten darstellen und die Summe auf alle Zustände des Atoms, mit Ausnahme des i-ten Zustandes, erstreckt werden muß. In den gestörten Eigenfunktionen des zweiten P-Terms hat man deshalb auch ein Glied, welches aus dem Produkt der Eigenfunktion des ersten P-Terms mit einem kleinen Koeffizienten besteht. Wenn man diese gestörten Eigenfunktionen mit denen des S-Terms kombiniert, um die Intensitäten zu berechnen, hat dieses Glied eine große Wirkung, obgleich es einen kleinen Koeffizienten hat, weil die Kombinationen des S-Terms mit dem ersten P-Term sehr intensiv sind. Das ist der Grund der großen Intensitätsanomalie.

In der Ausführung der Theorie werden wir die Paulische Methode für die Behandlung des rotierenden Elektrons an Stelle der Diracschen benutzen. Für unseren Fall ist nämlich die Annäherung der einfacheren Paulischen Methode bereits genügend. Als ungestörtes Problem werden wir, wie üblich, ein Elektron in einem zentralsymmetrischen Felde betrachten, mit Vernachlässigung der Wirkung des Eigenmoments des Elektrons. Durch diese kommt die Störungsenergie

$$v = \frac{\mu_0}{2mc} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (M, \sigma) \tag{1}$$

hinzu. Hier ist $r =$ Radiusvektor, $\mu_0 =$ Bohrsches Magneton, $V =$ elektrisches Potential, $M =$ mechanisches Moment der Elektronenbahn. σ ist ein q-Vektor, dessen Komponenten durch die Matrizen

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \tag{2}$$

gegeben sind. Wenn man das Eigenmoment des Elektrons mit berücksichtigt, spaltet sich die Eigenfunktion für jeden Quantenzustand in zwei Funktionen

$$\psi = \begin{vmatrix} \psi_\alpha (x, y, z) \\ \psi_\beta (x, y, z) \end{vmatrix}$$

der Ortskoordinaten x, y, z. So z. B. findet man für den zweifach entarteten $^2S_{1/2}$-Term die beiden Eigenfunktionen

$$\left|\begin{matrix} F(r) \\ 0 \end{matrix}\right|, \quad \left|\begin{matrix} 0 \\ F(r) \end{matrix}\right|. \tag{3}$$

Als ungestörte Eigenfunktionen für den zweifach entarteten $n\,^2P_{1/2}$-Term erhält man

$$\left|\begin{matrix} \frac{1}{\sqrt{3}} f_n(r)\, P_0 \\ \sqrt{\frac{2}{3}} f_n(r)\, P_1 \end{matrix}\right|, \quad \left|\begin{matrix} -\sqrt{\frac{2}{3}} f_n(r)\, P_{-1} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} f_n(r)\, P_0 \end{matrix}\right|, \tag{4}$$

wo

$$P_1 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\Theta\, e^{i\varphi}, \quad P_0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\Theta, \quad P_{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\Theta\, e^{-i\varphi} \tag{5}$$

die drei Kugelfunktionen erster Ordnung darstellen. Für den vierfach entarteten $n\,^2P_{3/2}$-Term findet man die vier ungestörten Eigenfunktionen:

$$\left|\begin{matrix} f_n(r)\, P_1 \\ 0 \end{matrix}\right|, \quad \left|\begin{matrix} -\sqrt{\frac{2}{3}} f_n(r)\, P_0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} f_n(r)\, P_1 \end{matrix}\right|, \quad \left|\begin{matrix} \frac{1}{\sqrt{3}} f_n(r)\, P_{-1} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} f_n(r)\, P_0 \end{matrix}\right|, \quad \left|\begin{matrix} 0 \\ f_n(r)\, P_{-1} \end{matrix}\right|. \tag{6}$$

Die Stärke des Überganges von einem Zustand mit der Eigenfunktion $\left|\begin{matrix} \psi_\alpha \\ \psi_\beta \end{matrix}\right|$ zu einem Zustand mit der Eigenfunktion $\left|\begin{matrix} \psi'_\alpha \\ \psi'_\beta \end{matrix}\right|$ wird bekanntlich durch

$$a = \left(\int z \left|\begin{matrix} \overline{\psi_\alpha} \\ \psi_\beta \end{matrix}\right| \left|\begin{matrix} \psi'_\alpha \\ \varphi'_\beta \end{matrix}\right| d\tau\right)^2 = \left[\int z\,(\overline{\psi}_\alpha\, \psi'_\alpha + \overline{\psi}_\beta\, \psi'_\beta)\, d\tau\right]^2 \tag{7}$$

bestimmt.

Wendet man diese Formel auf die Übergänge $n\,^2P_{1/2} \to {}^2S_{1/2}$ und $n^2P_{3/2} \to {}^2S_{1/2}$ an, indem man für die Eigenfunktionen ihre ungestörten Ausdrücke (3), (4), (6) einsetzt, und beachtet man, daß $z = r\cos\Theta$, so findet man für die Stärke der beiden Übergänge:

$$\left.\begin{aligned} a_{n,1} &= \frac{8\pi}{9} \left[\int_0^\infty r^3 F(r) f_n(r)\, dr\right]^2 \text{ für } n\,^2P_{1/2} \to {}^2S_{1/2}, \\ a_{n,2} &= \frac{16\pi}{9} \left[\int_0^\infty r^3 F(r) f_n(r)\, dr\right]^2 \text{ für } n\,^2P_{3/2} \to {}^2S_{1/2}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die beiden a stehen also in diesem Falle in dem Verhältnis 2 : 1.

Wir wollen jetzt die gestörten Eigenfunktionen für die beiden Zustände $n^2P_{1/2}$ und $n^2P_{3/2}$ berechnen, um mit Hilfe von diesen das Intensitätsverhältnis wieder zu bestimmen. Wir wenden deshalb die wohlbekannte Störungsformel:

$$\psi_{\text{gestört}} = \psi_i - \sum_k{}' \psi_k \frac{\int \bar{\psi}_k v \psi_i d\tau}{E_i - E_k}$$

an, wo für v der Ausdruck (1) als Operator eingesetzt und die Summe auf alle Werte von k, mit Ausnahme von $k = i$, erstreckt werden muß. Durch eine Rechnung, welche keine Schwierigkeiten bietet, findet man als gestörte Eigenfunktionen

für $n^2P_{1/2}$:
$$\left| \begin{matrix} \frac{1}{\sqrt{3}} f_n'(r) P_0 \\ \sqrt{\frac{2}{3}} f_n'(r) P_1 \end{matrix} \right|, \quad \left| \begin{matrix} -\sqrt{\frac{2}{3}} f_n'(r) P_{-1} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} f_n'(r) P_0 \end{matrix} \right|,$$

für $n^2P_{3/2}$:
$$\left| \begin{matrix} f_n''(r) P_0 \\ 0 \end{matrix} \right|, \quad \left| \begin{matrix} -\sqrt{\frac{2}{3}} f_n''(r) P_0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} f_n''(r) P_1 \end{matrix} \right|, \quad \left| \begin{matrix} \frac{1}{\sqrt{3}} f_n''(r) P_{-1} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} f_n''(r) P_0 \end{matrix} \right|, \quad \left| \begin{matrix} 0 \\ f_n''(r) P_{-1} \end{matrix} \right|,$$

wo

$$\left. \begin{aligned} f_n'(r) &= f_n(r) - \frac{h\mu_0}{2\pi mc} \sum_m{}' \frac{\int_0^\infty r \frac{dV}{dr} f_n f_m dr}{E_n - E_m} f_m(r), \\ f_n''(r) &= f_n(r) + \frac{h\mu_0}{4\pi mc} \sum_m{}' \frac{\int_0^\infty r \frac{dV}{dr} f_n f_m dr}{E_n - E_m} f_m(r). \end{aligned} \right\} \tag{9}$$

Die Summen sind auf alle m, mit Ausnahme von $m = n$, erstreckt.

Die in (9) auftretenden Integrale können, auch ohne eine genaue Kenntnis der Eigenfunktionen, nach der folgenden Methode berechnet werden. Bekanntlich ist die Dublettaufspaltung des n^2P-Terms durch

$$\Delta_n = -\frac{3\mu_0 h}{4\pi mc} \int_0^\infty r \frac{dV}{dr} f_n^2(r) dr \tag{10}$$

ausgedrückt. Die Funktionen $f_n(r)$ sind alle für kleines r einander proportional und unterscheiden sich voneinander nur für großes r. Da

aber das für die Auswertung der in (9) und (10) auftretenden Integrale wichtige Gebiet nur aus den sehr kleinen Werten von r besteht, können wir für dies Gebiet $f_m(r) = k_{mn} f_n(r)$ setzen, wo k_{mn} einen konstanten Proportionalitätsfaktor darstellt. Aus (10) finden wir

$$k_{mn} = \sqrt{\frac{\Delta_m}{\Delta_n}}.$$

Wir haben also:

$$-\int_0^\infty r \frac{dV}{dr} f_n f_m \, dr = -k_{mn} \int_0^\infty r \frac{dV}{dr} f_n^2 \, dr = k_{mn} \frac{4\pi mc}{3\mu_0 h} \Delta_n = \frac{4\pi mc}{3\mu_0 h} \sqrt{\Delta_n \Delta_m}.$$

Setzen wir diese Ausdrücke in (9) ein, so finden wir:

$$\left.\begin{aligned} f_n'(r) &= f_n(r) - \frac{2}{3} \sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} f_m(r), \\ f_n''(r) &= f_n(r) + \frac{1}{3} \sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} f_m(r). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Wir können jetzt die Intensitäten mit den Formeln (8) berechnen, wobei wir aber für die Übergänge $n\,^2P_{1/2} \to {}^2S_{1/2}$, $f_n'(r)$ statt $f_n(r)$, und für die Übergänge $n\,^2P_{3/2} \to {}^2S_{1/2}$, $f_n''(r)$ statt $f_n(r)$ einsetzen müssen. Wir bekommen also:

$$a_{n,1} = \frac{8\pi}{9} \left(B_n - \frac{2}{3} \sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} B_m \right)^2,$$

$$a_{n,2} = \frac{16\pi}{9} \left(B_n + \frac{1}{3} \sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} B_m \right)^2,$$

wo gesetzt wurde:

$$B_n = \int_0^\infty r^3 F(r) f_n(r) \, dr. \tag{12}$$

Als Intensitätsverhältnis finden wir also statt 2:

$$\frac{a_{n,2}}{a_{n,1}} = 2 \left(\frac{1 + \frac{1}{3} \sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} \frac{B_m}{B_n}}{1 - \frac{2}{3} \sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} \frac{B_m}{B_n}} \right)^2.$$

Es bleiben nur noch die Verhältnisse der B zu bestimmen. Aus der Definition (12) folgt, daß $\frac{B_m}{B_n}$ gleich der Wurzel aus dem Intensitäts-

verhältnis $\frac{J_m}{J_n}$ der beiden Übergänge $m\,^2P \to {}^2S$ und $n\,^2P \to {}^2S$ (ohne Berücksichtigung der Dublettaufspaltung) ist. Also

$$\frac{B_m}{B_n} = \sqrt{\frac{J_m}{J_n}}.$$

Als Endformel finden wir somit das Intensitätsverhältnis:

$$\frac{a_{n,2}}{a_{n,1}} = 2\left(\frac{1 + \frac{1}{3}\sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m}\sqrt{\frac{J_m}{J_n}}}{1 - \frac{2}{3}\sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m}\sqrt{\frac{J_m}{J_n}}}\right)^2, \tag{13}$$

wo alle im zweiten Glied vorkommenden Größen direkt der Beobachtung zugänglich sind.

Als Beispiel wollen wir das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten für das zweite Dublett des Cs, $7\,^2P \to 6\,^2S$, berechnen. Wir haben:

$\Delta_6 = 554$	$E_6 = -19951$
$\Delta_7 = 181$	$E_7 = -9551$
$\Delta_8 = 80$	$E_8 = -5659$
$\Delta_9 = 43$	$E_9 = -3747$

Wir haben also

$$\sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_m \Delta_7}}{E_7 - E_m}\sqrt{\frac{J_m}{J_7}} = 0{,}032\sqrt{\frac{J_6}{J_7}} - 0{,}031\sqrt{\frac{J_8}{J_7}} - 0{,}010\sqrt{\frac{J_9}{J_7}} - \cdots$$

Praktisch wichtig ist nur das von der Störung der $6\,P$-Terme herrührende Glied. $\frac{J_6}{J_7}$ ist meines Wissens nie gemessen worden. Das entsprechende Verhältnis ist für Kalium* ungefähr 200, und für Natrium** 120. Theoretisch wurde $\frac{J_6}{J_7}$ von Gentile und Majorana*** für Cs berechnet; sie finden $\frac{J_6}{J_7} = 125$. Hier haben wir diesen Wert benutzt.

---

* W. Prokofjew und G. Gamow (ZS. f. Phys. **44**, 887, 1927) geben 111 als Verhältnis der Anzahl der Dispersionselektronen; hieraus berechnet sich der angegebene Wert.

** A. Filippov und W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **56**, 458, 1929.

*** G. Gentile und E. Majorana, Lincei Rend. **8**, 229, 1928.

Wir finden dann:

$$\sum_m{}' \frac{\sqrt{\Delta_m \Delta_7}}{E_7 - E_m} \sqrt{\frac{J_m}{J_7}} = 0{,}032 \sqrt{125} = 0{,}36.$$

Aus (13) bekommen wir also:

$$\frac{a_{7,2}}{a_{7,1}} = 2 \left(\frac{1{,}12}{0{,}76}\right)^2 = 4{,}3.$$

Dies Verhältnis ist etwas größer als das beobachtete Verhältnis 3,85. Die Differenz ist aber sehr gut erklärlich, wenn man bedenkt, daß wir nur die erste Näherung der Störungstheorie ausgeführt haben. Für das zweite Dublett des Kaliums findet man in ähnlicher Weise das Verhältnis 2,16. Auch für diesen Fall ist der theoretische Wert etwas größer als der von Rasetti bestimmte Wert 2,10. Für das erste Dublett der Hauptserie findet man theoretische Verhältnisse, die etwas kleiner als 2 sind. Der Unterschied ist jedoch viel zu klein, um beobachtet werden zu können.

Zusammenfassend dürfen wir sagen, daß die großen Abweichungen des Intensitätsverhältnisses von 2 durch die hier dargestellte Theorie in der richtigen Größenordnung wiedergegeben werden.

Über das zweite Funkenspektrum des Bleies.

Von **A. S. Rao** und **A. L. Narayan** in Kodaikanal (Südindien).

(Eingegangen am 20. Oktober 1929.)

Vor einiger Zeit wurde das zweite Funkenspektrum des Bleies von K. R. Rao und den Verfassern dieser Arbeit analysiert und ein vorläufiger Bericht über die gefundenen Serienregelmäßigkeiten im Ind. Journ. Phys. Bd. II, Teil IV, S. 468—476 gegeben. Wir sind inzwischen auf eine gleiche Veröffentlichung von Smith* aufmerksam geworden. Zwischen den Ergebnissen von Smith und den unseren besteht gute Übereinstimmung, abgesehen von der Zuordnung von $1\,^3P - 1\,^3S$. Er gibt für $1\,^3P - 1\,^3S$ und $1\,^3P - 1\,^3\overline{P}$ die folgende:

	$1\,^3P_2$	$^3P_1$	$^3P_0$
$^3S_1$	76 447 (15)	91 047 (10)	95 036 (7)
$^3\overline{P}_0$	—	78 159 (15)	—
$\overline{P}_1$	71 095 (12)	85 694 (15)	89 687
$\overline{P}_2$	85 833 (15)	100 428 (10)	—

Offenbar benutzt er unser $1\,^3S_1$ als $1\,^3\overline{P}_1$. Carrol gibt für die von ihm vorgeschlagenen Linien sehr unregelmäßige Intensitäten. Das von uns vorgeschlagene $1\,^3S_1$ wird durch die Festlegung der Nebenserien $1\,^3S - 2\,^3P$, $1\,^3D - 2\,^3P$ und $2\,^3P - 2\,^3S$ gestützt. Eine weitere Stütze findet das von uns vorgeschlagene $1\,^3P - 1\,^3S$ in der Genauigkeit, mit der es das Gesetz der irregulären Dubletts für die isoelektronische Folge Hg I, Tl II und Pb III befolgt. Durch Auswechseln der Smithschen Niveaus $1\,^3S_1$ und $1\,^3\overline{P}_1$ würde wahrscheinlich das ganze Schema mit unserem in Übereinstimmung gelangen. Als Ergebnis unserer Suche nach weiteren

* Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 878—880, 1928.

Regelmäßigkeiten konnten wir die folgenden Linien als $2\,^3P - 2\,^3D$ und $2\,^3P - 2\,^3\bar{P}$ einordnen:

	$2\,^3P_2$	4941	$^3P_1$	164	$^3P_0$
$2\,^3D_3$	3 589,9 (7) 27 848		— —		— —
D_2	3 665,1 (1) 27 277		3 102,93 (4) 32 219		— —
D_1	3 723,9 (0) 26 845		3 145,6 (4) 31 781		3 129,62 (2) 31 943
$2\,^3\bar{P}_2$	3 451,9 (6) 28 961		2 948,6 33 904		— —
$\bar{P}_1$	4 031,36 (3) 24 799		3 361,61 (4) 29 739		— —
$\bar{P}_0$	— —		— —		3 437,36 (2) 29 084

Eine genauere Untersuchung der Platten läßt vermuten, daß das starke Paar 25 297(8) und 28 931(10) wahrscheinlich $1\,^3F_{3,4} - 1\,^3G_4$ ist.

Als die oben erwähnte Arbeit veröffentlicht wurde, waren wir in der Zuordnung des Singulettspektrums noch nicht weit gekommen. Es wurde vermutet, daß die starke Linie 1048,9(12) $1\,^1S_0 - 1\,^1P_1$ und 1553,1(20) $1\,^1S_0 - 1\,^3P_1$ sein könnten. Seither wurde versucht, das Singulettspektrum zu identifizieren und die folgende Tabelle bringt die durch Kombination von Singulettermen und durch Interkombination von Singulett- und Triplettermen entstehenden Linien.

	Zuordnung	λ	Int.	ν beobachtet	ν berechnet	
1	$1\,^1S_0 - 1\,^3P_1$	1553,1	20	64 387	—	$1\,^1S_0 = 255\,216$
2	$1\,^1S_0 - 1\,^1P_1$	1048,9	12	95 338	—	$1\,^1P_1 = 159\,879$
3	$1\,^1P_1 - 1\,^3S_1$	1826,2	0	54 759	54 737	—
4	$1\,^1P_1 - 1\,^3D_2$	1597,8	0	62 586	62 577	—
5	$1\,^1P_1 - 1\,^3D_1$	1610,1	1	62 107	62 103	—
6	$1\,^3S_1 - 2\,^1P_1$	3689,32	7	27 098	—	$2\,^1P_1 = 78\,043$
7	$2\,^1P_1 - 2\,^3S_1$	4827,1	1	20 710	20 709	—
8	$1\,^3P_1 - 1\,^1D_2$	1118,6	3	89 397	89 393	—
9	$1\,^1P_1 - 1\,^1D_2$	1711,1	—	58 442	—	$1\,^1D_1 = 101\,434$
10	$1\,^1D_2 - 2\,^1P_1$	4272,64	8	23 398	23 393	—
11	$1\,^1D_2 - 2\,^3P_2$	4496,21	3	22 235	22 234	—
12	$1\,^3D_1 - 2\,^1P_1$	5189,2	4	19 265	19 260	—
13	$1\,^3D_2 - 2\,^1P_1$	5063,1	3	19 746	19 741	—

Es folgt ein Verzeichnis aller eingeordneten Linien mit ihren Wellenzahlen und Termbezeichnungen.

λ	Int.	ν	Einordnung	λ	Int.	ν	Einordnung
1030,5	3	97 040	$1\,^3P_0 - 1\,^3D_1$	3176,54	10	31 472	$1\,^3D_3 - 1\,^3F_4$
1048,9	12	95 338	$1\,^1S_0 - 1\,^1P_1$	3242,84	5	30 828	$1\,^3D_3 - 1\,^3F_3$
1052,23	—	95 036	$1\,^3P_0 - a\,^3\overline{P}_1$	3361,61	4	29 739	$2\,^3P_1 - 2\,^3\overline{P}_1$
1069,2	4	93 528	$1\,^3P_1 - 1\,^3D_2$	3437 36	2	29 084	$2\,^3P_0 - 2\,^3\overline{P}_0$
1074,7	3	93 049	$1\,^3P_1 - 1\,^3D_1$	3451,9	6	28 961	$2\,^3P_2 - 2\,^3\overline{P}_2$
1098,39	—	91 042	$1\,^3P_1 - a\,^3\overline{P}_1$	3455,49	8	28 931	$1\,^3F_4 - 1\,^3G_4$
1115,0	2	89 686	$1\,^3P_0 - 1\,^3S_1$	3589,9	7	27 848	$2\,^3P_2 - 2\,^3D_3$
1118,6	3	89 397	$1\,^3P_1 - 1\,^1D_2$	3665,1	1	27 277	$2\,^3P_2 - 2\,^3D_2$
1167,0	4	85 690	$1\,^3P_1 - 1\,^3S_1$	3689,32	7	27 098	$1\,^3S_1 - 2\,^1P_1$
1250,6	4	79 962	$1\,^3P_2 - 1\,^3D_3$	3706,39	3	26 973	$2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$
1266,9	1	78 933	$1\,^3P_2 - 1\,^3D_2$	3723,9	0	26 845	$2\,^3P_2 - 2\,^3D_1$
1274,6	0	78 456	$1\,^3P_2 - 1\,^3D_1$	3729,0	5	26 809	$2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$
1308,1	—	76 447	$1\,^3P_2 - a\,^3\overline{P}_1$	3854,05	12	25 939	$2\,^3P_2 \sim 1\,^3S_1$
1406,6	2	71 093	$1\,^3P_2 - 1\,^3S_1$	3952,1	8	25 297	$1\,^3F_3 - 1\,^3G_4$
1553,1	20	64 387	$1\,^1S_0 - 1\,^3P_1$	4031.36	3	24 799	$2\,^3P_2 - 2\,^3\overline{P}_1$
1597,8	0	62 586	$1\,^1P_1 - 1\,^3D_2$	4272,64	8	23 398	$1\,^1D_2 - 2\,^1P_1$
1610,1	1	62 107	$1\,^1P_1 - 1\,^3D_1$	4496,21	3	22 235	$1\,^1D_2 - 2\,^3P_2$
1711,1	—	58 442	$1\,^1P_1 - 1\,^1D_2$	4571,72	7	21 868	$2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$
1826,2	0	54 759	$1\,^1P_1 - 1\,^3S_1$	4760,98	6	20 998	$2\,^3P_1 \sim 1\,^3S_1$
2948,6	—	33 904	$2\,^3P_1 - 2\,^3\overline{P}_2$	4798,2	4	20 835	$2\,^3P_0 \sim 1\,^3S_1$
3043,89	10	32 843	$1\,^3D_1 - 1\,^3F_2$	4827,1	1	20 710	$2\,^1P_1 - 2\,^3S_1$
3089,1	4	32 363	$1\,^3D_2 - 1\,^3F_2$	5063,1	3	19 746	$1\,^3D_2 - 2\,^1P_1$
3102,93	4	32 219	$2\,^3P_1 - 2\,^3D_2$	5189,2	4	19 265	$1\,^3D_1 - 2\,^1P_1$
3129,62	2	31 943	$2\,^3P_0 - 2\,^3D_1$	5523,5	5	18 100	$2\,^3P_2 \sim 1\,^3D_2$
3137,83	10	31 860	$1\,^3D_2 - 1\,^3F_3$	5857,67	6	17 068	$2\,^3P_2 \sim 1\,^3D_2$
3145,6	4	31 781	$2\,^3P_1 - 2\,^3D_1$				

Kodaikanal, Observatory, August 1929.

Über den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Verbrennungsprozesse der Gase.

Von **A. E. Malinowski** und **F. A. Lawrow** in Dnepropetrowsk.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1929.)

Es wird kurz über den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme in Knallgasgemischen von CH_4, C_2H_4, C_2H_2 mit Luft berichtet. Die Verminderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit, welche in der Nähe des Sättigungspunktes der Leitfähigkeitskurve leicht zu beobachten ist, steigt mit Zunahme des Kohlengehalts in der Flamme.

Daß das Verbrennen der Gase mit deren Ionisierung verbunden ist, und daß zwischen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung und Ionisierungsgrad, d. h. der elektrischen Leitfähigkeit der Flamme, ein enger Zusammenhang besteht, ist längst bekannt*. Den gewissermaßen entgegengesetzten Effekt, nämlich den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Verbrennungsprozesse, entdeckte jedoch der eine von uns erst vor einigen Jahren**. Bei der Untersuchung der Fortpflanzung der Explosion im elektrischen Felde fand A. E. Malinowski, daß es möglich ist, beim Durchgang eines Explosivgemisches aus Benzindämpfen und Luft durch einen hochgeladenen zylinderförmigen Luftkondensator und durch Auffangen der geladenen Teilchen die Verbrennung völlig zu unterbrechen.

Diese Erscheinung wurde nachher durch Untersuchungen anderer Autoren, welche sie auch im Benzol fanden, bestätigt***. Haber ist auch auf die Theorie des Effekts etwas näher eingegangen, wovon später die Rede sein wird. Gleichzeitig wurden die Arbeiten in dieser Richtung auch in unserem Laboratorium fortgesetzt, deren nächstes Ziel war, zu erläutern, inwiefern der angeführte Einfluß des elektrischen Feldes als allgemeine Erscheinung beim Verbrennen der Gase zu gelten hat, und ob diese nicht eine spezifische Besonderheit der Benzinflamme oder vielmehr der Kohlenwasserstoffe darstellt.

Die unten angeführten Ergebnisse unserer Untersuchungen beziehen sich auf die Knallgasgemische aus Methan, Äthylen und Acetylen mit

---

* F. Haber, ZS. f. phys. Chem. **68**, 726, 1910.

** A. E. Malinowski, Journ. chim. phys. **21**, 469, 1924.

*** W. Bernazky und A. Retanow, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **60**, 503, 1928; F. Haber, Berl. Ber. 1929, Nr. XI.

Luft, für welche dieser Effekt von uns mit voller Sicherheit festgestellt wurde.

Weitere Untersuchungen sind im Gange; die vorliegende Mitteilung ist nur eine vorläufige.

Versuchsanordnung.

Im Vergleich mit der früheren Anordnung von A. E. Malinowski* bietet die unsrige einige Vorzüge. Der Luftkondensator bestand aus einer senkrecht angebrachten dickwandigen Stahlröhre, deren Öffnung durch Ausschleifen von innen eine ziemlich genaue zylindrische Form gegeben wurde. In diese Röhre wurde von oben eine starke, an Isolatoren befestigte Stahlstange eingeführt, an deren Ende zur Erhaltung eines ringförmig freien Raumes beliebiger Breite sorgfältig zugeschliffene Messingzylinder verschiedener Durchmesser angeschraubt werden konnten (siehe Fig. 1). Auf diese Weise war es möglich, jegliche Verbindung zwischen den geladenen Oberflächen, wo die Verbrennung stattfand, zu vermeiden und dadurch eine gute Isolierung zu sichern. Die Knallgasmischung wurde aus dem Gasbehälter von unten durch eine Glasröhre** zugeführt, in welcher man die durch den Kondensator hindurchschlagende Flamme beobachten konnte. Das Gas wurde am oberen Ende des Kondensators angezündet. Zur Vermeidung der Oxydation waren alle Metallteile vernickelt. Bei allen unten angeführten Versuchen verwendeten wir Hochspannungs-Akkumulatorenbatterien. Zur Messung der Ionisationsströme in der Flamme wurden Mikroampermeter und Voltmeter in üblicher Weise eingeschaltet.

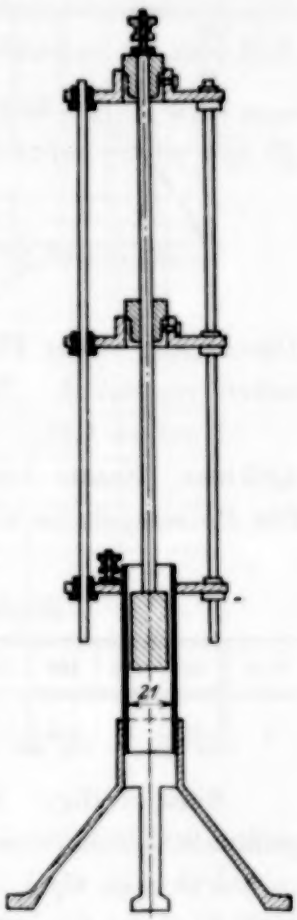


Fig. 1.

Versuchsergebnisse.

Das Ziel dieser Versuche war, wie gesagt, zunächst den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Fortpflanzung der Flamme in den genau definierten Knallgasen, wie Gemische CH_4, C_2H_4 und C_2H_2 mit Luft, festzustellen.

---

* A. E. Malinowski, Journ. chim. phys. **21**, 469, 1924.

** In der Figur nicht angedeutet.

Zur Lösung dieser Aufgabe haben wir zuerst durch Variieren der Prozentgehalte der Gase, der Breite des Ringkanals und der Ausströmungsgeschwindigkeiten ein langsames Vorrücken der Flamme zwischen den Platten des Kondensators erreicht. Dann wurden an letztere Spannungen von 50 bis 1800 Volt angelegt. Bei gewissen Ladungen war ein völliges Erlöschen der Flamme im Kondensator zu beobachten, wobei das Gas am oberen Ende der Röhre weiterbrannte. Nach Ausschalten des Feldes ging die Flamme wieder ungehindert durch den Kondensator. Beim

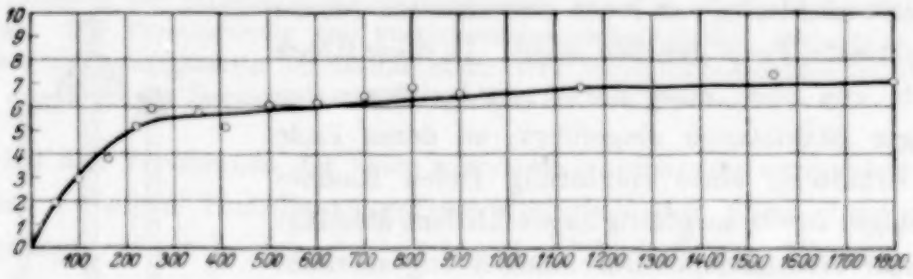


Fig. 2.

Durchschlagen der Flamme wurden die größten Ausschläge des Galvanometers registriert. Die Versuchsergebnisse sind unten angeführt.

Methan CH_4. 15 % CH_4 und 85 % Luft. Breite des Ringkanals 4,85 mm. Lineare Ausströmungsgeschwindigkeit im Ringkanal 1,6 cm/sec. Die Prozentgehalte sind in Volumen angegeben.

Galvanometerausschläge i.
Empfindlichkeit: 1 Skalenteil $= 3{,}2 \cdot 10^{-6}$ A.

Volt	50	100	160	220	255	300	350	410	500	600	700	800	900	1150	1800
i	2	3	3,8	5,2	5,9	5,5	5,7	5,1	6	6,1	6,4	6,8	6,6	6,8	7,0

Meist völliges Erlöschen der Flamme beim Sättigungsstrom, ungefähr 900 Volt (siehe Fig. 2).

Äthylen C_2H_4. Prozentgehalt für völliges Erlöschen der Flamme: 10 % C_2H_4 und 90 % Luft. Breite des Ringkanals 1,5 mm. Die lineare Geschwindigkeit der Gasströmung konnte von 30 bis 3,6 cm/sec verringert werden. Erstere stellt ungefähr die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung im Ringkanal ohne Feld dar. Bei solcher Geschwindigkeit kann also die Explosion diesen Raum nicht passieren; eine kleine Verringerung der Geschwindigkeit ruft aber schon ein Durchschlagen der Flamme hervor. 3,6 cm/sec ist die kleinste Ausströmungsgeschwindigkeit, bei welcher das elektrische Feld noch imstande ist, die Verbrennung zu unterbrechen. In diesem Falle führt das Auffangen der

geladenen Teilchen eine ganz bedeutende Verringerung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme herbei, und zwar wurde letztere von dem Werte 30 cm/sec bis auf 3,6 cm/sec herabgesetzt.

Galvanometerausschläge i.

Volt	25	50	60	90	100	115	150	165	190	200	250	290
i	1,5	3,5	3,3	3,7	4,7	4,7	5,5	5,0	6,2	6,2	6,5	6,9

Volt	300	400	500	600	750	850	900	1000	1200	1400	1800
i	7,1	7,4	7,5	8,3	9,1	10,4	10,0	11,2	14,4	20	20,3

In der Nähe des Sättigungspunktes, 1400 Volt und höher, wird eine meist völlige Unterbrechung der Verbrennung beobachtet (siehe Fig. 3).

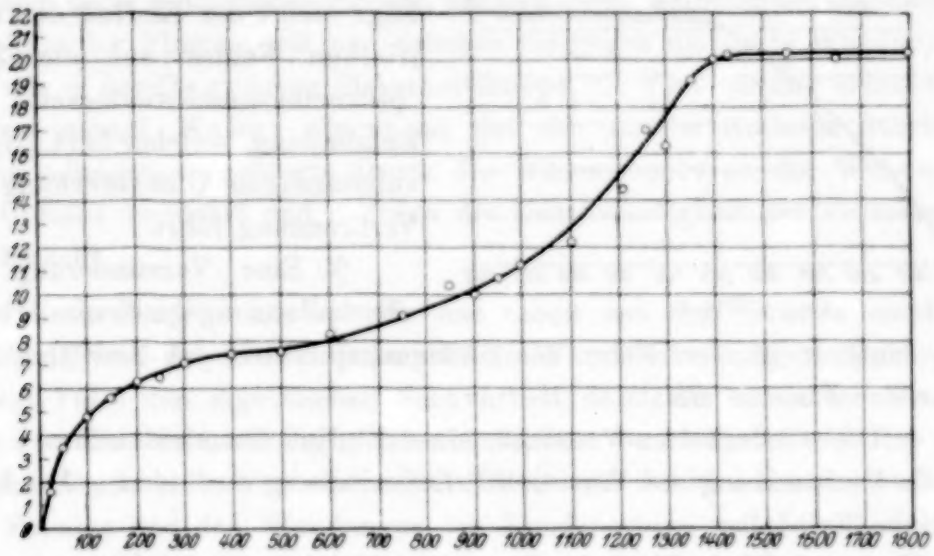


Fig. 3.

Acetylen C_2H_2. Besonders auffallend ist der Einfluß des elektrischen Feldes auf das Brennen des Acetylens bei einer Konzentration aus 22,5 % C_2H_2 + 75,5 % Luft und 2,5 mm Ringkanalbreite. Bei genügender Ladung des Kondensators kann die Flamme in diesem Falle das elektrische Feld sogar im unbewegten Gase nicht passieren. In der Tat, wenn man den Kondensator nach Anfüllen mit Gas vom Gasbehälter abschließt, erlischt die Flamme am oberen Ende bei Spannungen von 600 Volt, ohne sich weiter zu verbreiten; beim Ausschalten des Feldes schlägt sie sofort wieder durch die ganze Röhre.

Diese Erscheinung ist so leicht reproduzierbar, daß sie als Vorlesungsversuch dienen kann.

Galvanometerausschläge i.

Volt	60	90	120	160	210	260	310	360	400	440	500	560	610	650	700	740	920
i	2	2	2,8	4,4	5,3	5,5	7,5	8,4	8,8	9,2	10,2	11,8	11,6	10,5	10,6	10,5	10,7

Völliges Verlöschen der Flamme in der Nähe des Sättigungspunktes ungefähr 560 Volt (siehe Fig. 4).

Zusammenstellung und Besprechung der Resultate.

1. Bei den beschriebenen Versuchen verlief die Verbrennung unter Mangel an Sauerstoff (russende Flamme), so daß auf dem negativen Pole Kohle abgeschieden wurde.

2. Wie aus den angeführten Prozentgehalten der Knallgase zu entnehmen ist, steigt der Mangel an Sauerstoff nach der Reihe CH_4, C_2H_4 und C_2H_2. In derselben Reihenfolge steigt der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung, welcher bei C_2H_2 zur vollständigen Unterbrechung der Verbrennung führt.

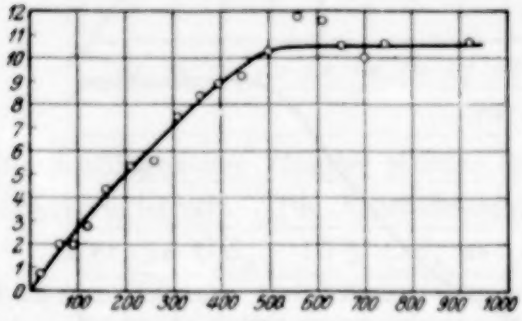


Fig. 4.

3. Eine Verminderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit tritt deutlich in der Nähe des Sättigungspunktes der Leitfähigkeitskurve der Flamme ein.

4. Die wiederholten Versuche, einen Einfluß des elektrischen Feldes auf die Verbrennung der Wasserstoff-Luftmischung zu finden, gaben keine positiven Erfolge.

Das zurzeit vorhandene Versuchsmaterial genügt nicht, um den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung als allgemeine Erscheinung annehmen zu können; im Gegenteil ist dieser Einfluß vielleicht nur bei einigen bestimmten chemischen Verbindungen zu suchen. Ohne Zweifel ist er für die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe CH_4, C_2H_4, C_2H_2, C_6H_6, Benzin, Toluol und Blaugas festgestellt.

Über den Mechanismus der Einwirkung des elektrischen Feldes auf die Verbrennungsprozesse ist sicher noch schwieriger etwas Bestimmtes zu sagen. Bei A. E. Malinowski* kommt die Hauptrolle der Fortpflanzung der Entzündung den schnellbeweglichen, zweifelsohne in der

* A. E. Malinowski, Journ. chim. phys. **21**, 469, 1924.

Flamme enthaltenen Elektronen zu, deren Abführung durch das elektrische Feld die Fortpflanzungsgeschwindigkeit herabsetzt*.

Diese Ansicht muß erweitert und ergänzt werden. Die von Haber unternommenen Versuche mit Wechselfeldern von einer Million Perioden in der Sekunde, bei welchen die Elektronen entführt wurden, die positiven Ionen aber zurückblieben, zeigten, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung in diesem Falle, im Vergleich mit derjenigen im Gleichfelde, ungefähr um die Hälfte vermindert wurde. Hieraus ist zu schließen, daß die Wirkung der geladenen Teilchen auf die Fortpflanzung der Entzündung nur zur Hälfte den freien Elektronen zukommt, die andere Hälfte aber den positiven Ionen zugeschrieben werden muß. Haber deutet die Wirkung der positiven Ionen nach zwei Richtungen. Erstens, „die positiven Ionen werden von dem elektrischen Felde gegen die negative kalte Metallfläche geführt, nehmen durch Reibung die ungeladenen Moleküle der Flamme mit und drücken sie gegen die kalte Wandung, an der, wie in der Davyschen Sicherheitslampe, die Verbrennung erlischt“ **. Anders gesagt, Haber nimmt an, daß der an der Kathode durch die Volumladungen vergrößerte Druck die Wärmeabgabe an die Wandungen des Gefäßes vermehrt und dadurch die Geschwindigkeit der Verbrennung abschwächt.

Dieser Ansicht können wir uns schon aus dem Grunde nicht anschließen, weil das kinetisch berechnete Wärmeleitvermögen, welches in diesem Falle den eigentlichen Sachverhalt darstellt, in weiten Grenzen von dem Druck unabhängig ist. Außerdem beobachteten wir im elektrischen Felde keine Veränderung der Breite des dunklen Raumes zwischen der Flamme und den Wandungen des Kondensators, welche auf eine Annäherung der brennenden Gasteilchen an die Wand hindeuten könnte.

Weiter weist Haber auf die Rolle der radikalen CC- und CH-Substanzen, die eine vorübergehende Existenz haben, als Zwischenglieder bei den Verbrennungsvorgängen der Kohlenwasserstoffe hin. Auf Grund der niederen Anregungsspannungen von CC und CH liegt es nahe zu folgern, daß auch deren Ionisationsspannungen gering genug sind, um eine bemerkenswerte Spaltung in Ionen und Elektronen im brennenden Gase

---

* Anmerkung bei der Korrektur. Durch das Vorhandensein der Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und reagierenden Molekülen (A. Leipunsky und E. Strauff, ZS. f. Phys. **58**, 104, 1929) wird diese Meinung ebenfalls unterstützt.

** ZS. f. angew. Chem. **42**, 745, 1929.

zustande kommen zu lassen. Durch Abführung dieser elektrischen Spaltstücke ist es dann möglich, auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung einzuwirken.

Dem radikalen CC schreibt Haber eine besondere Bedeutung zu, weil der Einfluß des elektrischen Feldes nur in der Flamme, die ein Swanspektrum gibt, zum Vorschein kommt. Diese letzte Ansicht wird einigermaßen auch durch unsere Versuche bestätigt, nach welchen mit Zunahme des Kohlengehalts in der Flamme der Einfluß des elektrischen Feldes auf diese ganz besonders stieg.

Dnepropetrowsk, Phys.-Chem. Inst., Abt. f. Phys., 3. Nov. 1929.

Eine Methode zur Bestimmung von Kontaktpotentialen.

Vorläufige Mitteilung.

Von **E. Patai** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. November 1929.)

Die charakteristischen Kurven einer Dreielektrodenröhre zeigen eine Parallelverschiebung, wenn in die Röhre Natrium hineinelektrolysiert wird, deren Ursache in der Änderung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Kathode und Gitter liegt. Auf Grund dieser Erscheinung läßt sich eine allgemeine Methode zur Bestimmung der Kontaktpotentialen der Metalle angeben.

Vor etwa $1^1/_2$ Jahren wurde im Laboratorium der Vatea A.-G. zur Bestimmung des Kontaktpotentials zwischen reiner Wolframoberfläche und thoriumbedeckter Wolframoberfläche eine Methode ausgearbeitet, deren Prinzip in folgendem besteht*:

In einer Dreielektrodenröhre diente als Gitter ein (oder mehrere) hochthorierter Wolframdraht, der mit der bekannten Langmuirschen** Methode aktiviert werden kann. Die Kennlinien dieser Röhre wurden aufgenommen, und zwar einmal mit vollständig deaktiviertem, dann mit vollständig aktiviertem Gitter; es zeigte sich hierbei eine Parallelverschiebung nach links (also eine Kontaktpotentialdifferenz zwischen thoriertem Wolfram und reinem Wolfram), deren Größe 1,6 bis 1,7 Volt betrug. Nach der Richardsonschen Gleichung

$$V_{W\,Th} - V_W = \varphi_W - \varphi_{W\,Th}$$

(wo $V_{W\,Th} - V_W$ das Kontaktpotential zwischen thoriertem Wolfram und reinem Wolfram, φ_W und $\varphi_{W\,Th}$ die entsprechenden Austrittsarbeiten in Volt ausgedrückt bedeuten) ergibt sich für diese Kontaktpotentialdifferenz

$$\varphi_W - \varphi_{W\,Th} = 4{,}5 - 2{,}6 \text{ Volt} = 1{,}9 \text{ Volt}^{***}.$$

Es wurde mit derselben Röhre auch die Verschiebung der Anlaufstromkurven bestimmt, ebenfalls zu 1,6 bis 1,7 Volt.

Die Übereinstimmung erschien zunächst befriedigend, da die Austrittsarbeiten, besonders die des thorierten Wolframdrahtes, von der Temperatur abhängig sind und die oben eingesetzten Werte für wesentlich höhere als Zimmertemperatur gelten.

---

* Emerich Patai, Mat. és Fiz. Lapok **35**, Juli/Dez. 1928 (ungarisch mit Auszug in deutscher Sprache).

** I. Langmuir, Phys. Rev. **22**, 357, 1923.

*** Landolt-Börnstein, Erster Ergänzungsband, S. 423.

Da diese Elektronenröhrenanordnung besonders reine Versuchsbedingungen zu erreichen gestattet, wurde die weitere Ausbildung der Methode, sowie ihre Anwendung auf andere Oberflächenschichten in Angriff genommen.

Mittlerweile, gelegentlich einer Untersuchung des Herrn Prof. Tangl an der hiesigen Universität, wurde die Beobachtung gemacht, daß die Kennlinien einer Dreielektrodenröhre (Gitter aus Molybdän) eine Parallelverschiebung zeigen, wenn in die Röhre Natrium hineinelektrolysiert

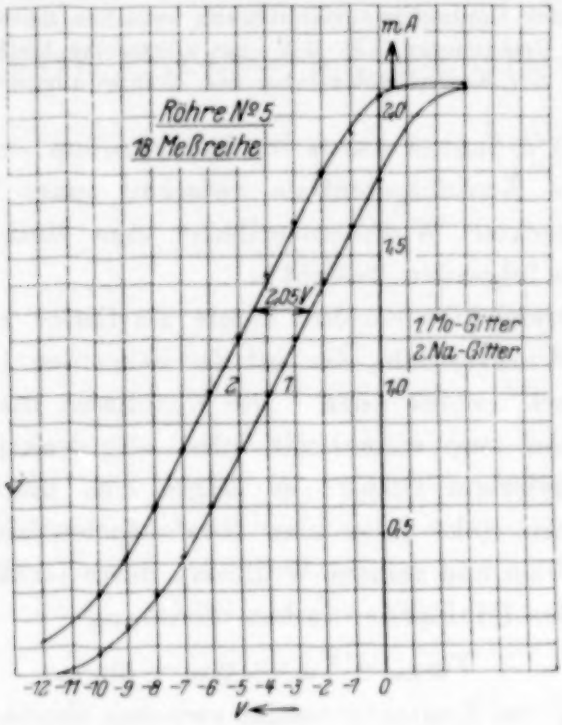


Fig. 1.

wird. Aus meinen früheren Versuchen war es mir sofort klar, daß es sich auch hier um eine Änderung des Kontaktpotentials handelt, da sich bei der Elektrolyse Natrium auf das Gitter niederschlägt. Auch die Größe der Parallelverschiebung, also die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Natrium und Molybdän (2 bis 2,2 Volt) entsprach ungefähr der Differenz der Austrittsarbeiten. (Die Austrittsarbeit für Molybdän beträgt 4,31 Volt, für Natrium aus der roten Grenze des photoelektrischen Effekts berechnet: 1,9 bis 2 Volt*.)

Diese Beobachtung legt eine allgemeine Methode nahe, mit welcher die Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Natrium und beliebigen Metallen

* Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 891, Erster Ergänzungsband, S. 423.

unter sehr reinen Versuchsverbindungen und mit großer Genauigkeit gemessen werden können. Die aus verschiedenen Metalldrähten hergestellten Gitterspiralen lassen sich vollständig entgasen, das Natrium, aus dem Glas elektrolytisch befreit und in Vakuum destilliert, ist außerordentlich rein usw. Die weiteren Versuche, die gemeinsam mit Frl. Dr. M. Forró vollführt wurden, zeigten, daß die Parallelverschiebung sehr genau reproduzierbar ist, wenn das Natrium von der Oberfläche des Gitters mittels Ausglühens wiederholt verdampft und nachher durch Erwärmen des Glaskolbens auf das Gitter niedergeschlagen wird.

Fig. 1 gibt die Ergebnisse einer sorgfältigen Versuchsreihe von Frl. Dr. M. Forró wieder. Die Parallelverschiebung beträgt 2,05 ± 0,05 Volt.

Die Versuche werden an der hiesigen Universität unter Leitung von Herrn Prof. Tangl, dessen wertvolle Hilfe und Ratschläge uns zu wärmstem Danke verpflichten, weitergeführt und auf verschiedene Metalldrähte ausgedehnt; auch die Untersuchung der Sekundärstrahlung der verschiedenen Oberflächen, sowie manche andere interessante, damit zusammenhängende Probleme werden in Angriff genommen.

Budapest, Vatea-Laboratorium, 6. November 1929.

Die „Kraftröhrentheorie" der Lichtquanten und die Thermodynamik der Hohlraumstrahlung.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 27. November 1929.)

Die „Kraftröhrentheorie" der Lichtquanten ergibt für die Stefansche Konstante σ den Ausdruck

$$\sigma = \left(\frac{\pi^2}{90}\right)^{1/3} \cdot \frac{2^4 \pi^{11} k^4}{3^7 \cdot 5^3 c^2 h^3}.$$

Setzt man $c = 2{,}99796 \cdot 10^{10}$, $h = 6{,}547 \cdot 10^{-27}$ und $k = 1{,}37089 \cdot 10^{-16}$ (dies sind die neuesten von R. T. Birge angenommenen Werte), so erhält man aus der angeführten Formel

$$\sigma = 5{,}771 \cdot 10^{-5}\ \text{Erg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-4},$$

in guter Übereinstimmung mit den neuesten Beobachtungen. (Das einfache arithmetische Mittel aus den Beobachtungen von K. Hoffmann, A. Kussmann, F. E. Hoare, C. Müller und C. E. Mendenhall ergibt ebenfalls $\sigma = 5{,}771 \cdot 10^{-5}$.) Nach der „klassischen" Theorie hingegen ist

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 c^2 h^3} = 5{,}714 \cdot 10^{-5},$$

was mit den neuesten Beobachtungen weniger gut übereinstimmt. — Wenn ein Lichtquant durch ein gleich großes anderes hindurchgeht, so hat es dabei eine Art „Quasireibung" zu überwinden, welche sich in dem umgekehrten Verhältnis mit der fünften Potenz der Wellenlänge befindet. Bei abnehmender Wellenlänge muß die „Quasireibung" offenbar sehr viel schneller zunehmen als die Energie und die Masse des Lichtquants. Es ist also auch nicht wunderbar, daß, während die langwelligen Lichtquanten einander mit Leichtigkeit durchdringen, die Lichtquanten der kurzwelligsten Höhenstrahlung den Charakter von undurchdringlichen festen Korpuskeln aufweisen, wie es nach den neuen Beobachtungen von W. Bothe und W. Kolhörster der Fall zu sein scheint. (Freilich gehen diese Forscher noch weiter, indem sie die erwähnten Korpuskeln als einfache Elektronen oder Protonen betrachten. Jedoch erweist sich das Hauptargument, welches zugunsten einer solchen Hypothese angeführt wird, bei näherer Betrachtung als nicht unbedingt überzeugend.) — Gewöhnlich wird das „Lichtquantengas" als ein ideales angenommen, d. h. als ein solches, bei dem die Dimensionen der Lichtquanten im Vergleich mit ihren „freien Weglängen" klein sind. In der vorliegenden Untersuchung wird nun gezeigt, daß eine solche Annahme gar nicht notwendig ist, daß selbst bei der dichtesten „Packung", wo die Lichtquanten einander berühren (wo also die Anwendung der van der Waalsschen Gleichung einen unendlich großen Druck ergeben müßte), überraschenderweise immer noch der normale Strahlungsdruck zustande kommen kann. — Oberhalb einer bestimmten „kritischen" Temperatur, die wir durch T_{krit} bezeichnen wollen, verschwindet jeder Unterschied zwischen gewöhnlicher Materie und Hohlraumstrahlung. Die „Kraftröhrentheorie" ergibt für T_{krit} den Ausdruck

$$T_{\text{krit}} = \frac{9}{8}\left(\frac{75}{2\pi}\right)^{1/3} \cdot \frac{h c^3 M_p}{\alpha \pi^3 e^2 k},$$

wo M_p die Ruhemasse des Protons und e die Elementarladung bedeuten. Nach R. T. Birge ist $M_p = 1{,}66089 \cdot 10^{-24}$ und $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$. Stellt das Proton eine Kugel mit gleichmäßig verteilter Raumladung dar, so ist $\alpha = \frac{4}{5}$ zu setzen, und wir erhalten $T_{\text{krit}} = 9{,}7363 \cdot 10^{14}$ Grad.

Der entsprechende „kritische" Druck ist dann

$$p_{\text{krit}} = 2{,}31 \cdot 10^{45}\ \text{Dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$$

und die „kritische" Dichte

$$\varrho_{\text{krit}} = 7{,}7 \cdot 10^{24}\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

Im Falle einer Flächenladung des Protons ist $\alpha = \frac{2}{3}$ zu setzen, und wir erhalten dann $T_{\text{krit}} = 1{,}1684 \cdot 10^{15}$, $p_{\text{krit}} = 4{,}78 \cdot 10^{45}$ und $\varrho_{\text{krit}} = 1{,}6 \cdot 10^{25}$.

In meinem Artikel „Über die Struktur der Lichtquanten" habe ich eine Theorie entwickelt, wonach die Lichtquanten als kurze elektrische „Kraftröhren" betrachtet werden können. Die Achsen dieser Kraftröhren müssen sich immer senkrecht zur Bewegungsrichtung einstellen. (Dies geschieht aus demselben Grunde, weshalb bei einem sehr schnell bewegten elektrischen Körper die Kraftlinien sich zur „Äquatorebene" zusammendrängen, d. h. sich senkrecht zur Bewegungsrichtung einstellen.) Eine solche „Kraftröhre" bleibt dauernd bestehen, obgleich ihre mit entgegengesetzten Elektrizitäten geladenen „Grundflächen" einander stark anziehen (in analoger Weise, wie auch ein Elektron dauernd besteht, obgleich seine Teile einander stark abstoßen). Die elektrische Feldenergie E_r einer solchen Kraftröhre stellt die „Ruheenergie" des Lichtquants dar und die entsprechende Masse $M_r = \frac{E_r}{c^2}$ die „Ruhemasse". Die Gesamtenergie des bewegten Lichtquants ist gleich $E_b = h\nu$ und die entsprechende Masse gleich $M_b = \frac{E_b}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2}$. Im Gegensatz zu L. de Broglie, welcher den Lichtquanten eine konstante Ruhemasse von der Größenordnung 10^{-50} g zuschreibt*, betrachte ich M_r als eine veränderliche „effektive" Ruhemasse. Je höher die Temperatur der Hohlraumstrahlung steigt, desto höher steigt auch der Strahlungsdruck, desto stärker wird das Eigenvolumen eines Lichtquants zusammengepreßt, desto größer ist also auch seine Ruhemasse. Auf diese Weise wird die Ruhemasse eines Lichtquants durch den Strahlungsdruck so reguliert, daß bei allen Temperaturen $\frac{M_b}{M_r} = 68\pi$ ist (vorausgesetzt, daß die Eddingtonsche Gleichung $\frac{ch}{2\pi e^2} = 136$ streng richtig ist**).

* Louis de Broglie, Phil. Mag. (6) **47**, 447, 1924.

** Anmerkung bei der Korrektur. Nach einer neuen Berechnung von A. S. Eddington soll $\frac{ch}{2\pi e^2} = 137$ sein (Nature **124**, 840, 1929). Dementsprechend müssen wir in unseren Formeln 68π durch $68{,}5\pi$ ersetzen.

Faßt man Hohlraumstrahlung von bestimmter Temperatur ins Auge, so erweisen sich nicht alle Lichtquanten als untereinander gleichwertig: ihre Energie und ihre Masse wird mehr oder weniger von den Durchschnittswerten E_b und M_b abweichen. Daraus folgt aber noch gar nicht, daß auch ihre Ruhemassen in dem gleichen Verhältnis vom Durchschnittswert M_r abweichen. Es wäre doch nicht anzunehmen, daß bei einem „Lichtquantengas" von bestimmter Temperatur alle Lichtquanten sich mit genau derselben linearen Geschwindigkeit bewegen. Haben zwei Lichtquanten gleich große effektive Ruhemassen, aber verschiedene lineare Geschwindigkeiten, so wird das schnellere Lichtquant auch die größere kinetische Energie aufweisen. Es ist nicht unmöglich, daß bei Hohlraumstrahlung von bestimmter Temperatur alle Lichtquanten gleich große effektive Ruhemassen haben und sich nur durch ihre linearen Geschwindigkeiten unterscheiden*. Man darf nicht vergessen: wenn wir $\frac{M_b}{M_r}$ für alle Temperaturen gleich $68\,\pi$ nehmen, so verstehen wir unter M_b und M_r die Durchschnittswerte, die einer bestimmten Temperatur entsprechen, und nicht die individuellen Werte eines einzelnen Lichtquants.

Die durchschnittliche translatorische Energie eines Gasmoleküls ist bekanntlich gleich $\frac{3}{2}kT$. Schaposchnikow und Fedoroff**, Emden*** und andere sind der Ansicht, daß man den Lichtquanten außer einer translatorischen auch noch eine gleich große rotatorische Energie zuschreiben müsse. Die Gesamtenergie des Lichtquants wäre also gleich $\frac{3}{2}kT + \frac{3}{2}kT = 3kT$. Ich habe jedoch in meinem Artikel „Die Beziehung zwischen dem Gasdruck und der translatorischen Energie der Gasmoleküle" gezeigt, daß die Lichtquanten unmöglich eine merkliche rotatorische Energie besitzen können****. Nach meiner Auffassung ist nicht die halbe, sondern die ganze Energie $3kT$ als eine translatorische anzusehen (wenn man die relativ geringe „Ruheenergie" nicht in Betracht zieht).

Nach der „klassischen" Theorie ist die Stefansche Konstante gleich

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 c^2 h^3} \tag{1}$$

und die Konstante der Strahlungsdichte gleich

$$a = \frac{4\sigma}{c} = \frac{8\pi^5 k^4}{15 c^3 h^3}. \tag{2}$$

* Es ist leicht einzusehen, daß Lichtquanten von gleicher Ruhemasse auch gleiches Eigenvolumen haben müssen.

** K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, ZS. f. Phys. **32**, 665, 1925.

*** R. Emden, Phys. ZS. **22**, 516, 1921.

**** W. Anderson, ZS. f. Phys. **58**, 446, 1929.

Die in einem Kubikzentimeter enthaltene strahlende Energie ist dann gleich

$$a T^4 = \frac{4\sigma T^4}{c} = \frac{8\pi^5 k^4 T^4}{15 c^3 h^3}.$$

Da die Energie eines Lichtquants durchschnittlich gleich $3kT$ ist, so läßt sich unschwer die in einem Kubikzentimeter enthaltene durchschnittliche Zahl der Lichtquanten n berechnen. Es ist offenbar

$$n = \frac{a T^4}{3kT} = \frac{8\pi^5 k^3 T^3}{45 c^3 h^3}. \tag{3}$$

In meinem Artikel über die Struktur der Lichtquanten betrachte ich letztere als kreisförmige Zylinder. Die Achse eines solchen Zylinders ist gleich $\frac{\lambda}{2}$ und der Durchmesser jeder Grundfläche ist λ; dann ist das Volumen gleich $\frac{\pi\lambda^2}{4} \cdot \frac{\lambda}{2} = \frac{\pi\lambda^3}{8}$. Aus leicht einzusehenden geometrischen Gründen kann eine Anhäufung solcher Zylinder niemals den verfügbaren Raum restlos ausfüllen (es sei denn, daß sie sich durchdringen, was wir aber vorläufig noch nicht annehmen wollen). Selbst bei der dichtesten „Packung“, wo die Zylinder einander nach Möglichkeit berühren, kommt auf jeden Zylinder ein Raum von $\lambda^2 \cdot \frac{\lambda}{2} = \frac{\lambda^3}{2}$ cm^3, welcher aus geometrischen Gründen teilweise leer bleiben muß. Für unsere n Lichtquanten muß also nach (3) ein Raum von wenigstens

$$\frac{n\lambda^3}{2} = \frac{4\pi^5 k^3 T^3 \lambda^3}{45 c^3 h^3} \text{ cm}^3 \tag{4}$$

zur Verfügung stehen. Nun ist die durchschnittliche Energie eines bewegten Lichtquants gleich

$$3kT = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

woraus sich

$$\lambda = \frac{hc}{3kT}$$

ergibt. Führt man diesen Wert in (4) ein, so erhält man für den minimalen Raum, welcher unseren n Lichtquanten zur Verfügung stehen muß,

$$\frac{n\lambda^3}{2} = \frac{4\pi^5 k^3 T^3 \cdot h^3 c^3}{45 c^3 h^3 \cdot 27 k^3 T^3} = \frac{4\pi^5}{1215} = 1{,}0075 \text{ cm}^3. \tag{5}$$

Wir haben vorläufig angenommen, daß die Lichtquanten vollkommen unfähig sind, einander zu durchdringen. In diesem Falle bietet die Gleichung (5) ein offenbar unmögliches Resultat: die in einem Kubik-

zentimeter befindliche Lichtquantenzahl n nimmt einen Raum von 1,0075 ccm ein. Halten wir auch jetzt an unseren Voraussetzungen fest, so sind wir gezwungen, anzunehmen, daß die „klassische" Theorie der Strahlung nicht streng richtig sei und einer Korrektion bedürfe.

Die „klassische" Formel (2) hat uns zu der Gleichung (5) geführt, aus welcher zu ersehen ist, daß n Lichtquanten nicht auf 1 ccm kommen, sondern auf $\frac{4\pi^5}{1215}$ oder 1,0075 ccm, was mit der Definition der Zahl n unvereinbar ist. Wir sind daher gezwungen, anzunehmen, daß die in einem Kubikzentimeter befindliche wirkliche Lichtquantenzahl $\frac{4\pi^5}{1215}$-mal größer ist als nach der „klassischen" Theorie. Dadurch werden aber alle linearen Dimensionen der Lichtquanten (also auch die Wellenlänge λ) um das $\left(\frac{4\pi^5}{1215}\right)^{1/3}$-fache verkleinert, d. h. die Energie einer jeden um das $\left(\frac{4\pi^5}{1215}\right)^{1/3}$-fache vergrößert (die Energie $h\nu$ eines Lichtquants ist ja umgekehrt proportional λ). Dadurch, daß die Zahl der Lichtquanten um das $\frac{4\pi^5}{1215}$-fache vergrößert wird und die Energie eines jeden Lichtquants um das $\left(\frac{4\pi^5}{1215}\right)^{1/3}$-fache, wird die wirkliche in einem Kubikzentimeter befindliche Energiemenge $\left(\frac{4\pi^5}{1215}\right)\left(\frac{4\pi^5}{1215}\right)^{1/3} = \left(\frac{4\pi^5}{1215}\right)^{4/3}$-mal größer sein als nach der „klassischen" Theorie. Der „klassische" Wert der Konstante a muß also um das $\left(\frac{4\pi}{1215}\right)^{4/3}$-fache vergrößert werden. Im Hinblick auf (2) ist der korrigierte Wert von a gleich

$$a = \frac{8\pi^5 k^4}{15 c^3 h^3} \cdot \left(\frac{4\pi^5}{1215}\right)^{4/3} = \left(\frac{\pi^2}{90}\right)^{1/3} \cdot \frac{2^6 \pi^{11} k^4}{3^7 \cdot 5^2 c^3 h^3}. \tag{6}$$

Die korrigierte Stefansche Konstante σ ist dann gleich

$$\sigma = \frac{a c}{4} = \left(\frac{\pi^2}{90}\right)^{1/3} \cdot \frac{2^4 \pi^{11} k^4}{3^7 \cdot 5^2 c^2 h^3}. \tag{7}$$

Der Wert von h ist neuerdings von H. Feder bestimmt worden; er hat $h = (6{,}547 \pm 0{,}003) \cdot 10^{-27}$ gefunden*. Derselbe Wert wird auch von R. T. Birge angenommen**. Auch wir wollen diesen Wert akzep-

* H. Feder, Ann. d. Phys. (5) **1**, 511, 1929.

** Raymond T. Birge, Supplement zu Phys. Rev., Juli 1929 (Bd. 1, Nr. 1), S. 58 f.

tieren. Für die Grenzgeschwindigkeit c nimmt Birge den Michelsonschen Wert $2{,}997\,96 \cdot 10^{10}$ an* und für k den Wert $1{,}3708_9 \cdot 10^{-16}$**. Die Einführung dieser Werte in (7) ergibt

$$\sigma = 5{,}771 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{Erg} \cdot \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{sec}^{-1} \cdot \mathrm{Grad}^{-4}. \qquad (8)$$

Dies Resultat stimmt mit den neuesten Beobachtungen gut überein. Zwar hält Birge $\sigma = 5{,}735 \cdot 10^{-5}$ für den besten Wert***, aber ihm sind die neuesten Beobachtungen von C. Müller und von C. E. Mendenhall noch unbekannt. Wenn wir nur die in den letzten sechs Jahren gemachten Beobachtungen in Betracht ziehen, so haben wir mit folgenden fünf Werten zu rechnen:

Beobachter	$\sigma \cdot 10^5$
K. Hoffmann****	$5{,}76_4 \pm 0{,}052$
A. Kussmann†	$5{,}795 \pm 1\%$
F. E. Hoare††	5,735
C. Müller†††	$5{,}77_1 \pm 0{,}03$
C. E. Mendenhall†††† . . .	5,79

Das einfache§ arithm. Mittel = 5,771.

Der einfache Durchschnittswert aus den fünf neuesten Beobachtungen beträgt also

$$\sigma = 5{,}771 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{Erg} \cdot \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{sec}^{-1} \cdot \mathrm{Grad}^{-4},$$

in genauer Übereinstimmung mit dem Wert, welcher sich aus der Formel (7) ergibt. Nach der „klassischen“ Formel (1) hingegen ist

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 c^2 h^3} = 5{,}714 \cdot 10^{-5},$$

was mit den neuesten Beobachtungen weniger gut übereinstimmt.

Bis jetzt hatten wir angenommen, daß die Lichtquanten absolut unfähig seien, einander zu durchdringen. Dies ist aber in Wirklichkeit bei weitem nicht immer der Fall. So z. B. durchdringen sich bei der drahtlosen Telegraphie „Lichtquanten“ von verschiedenster Wellenlänge

* Raymond T. Birge, Supplement zu Phys. Rev., Juli 1929 (Bd. 1, Nr. 1), S. 59.

** Ebenda, S. 61.

*** Ebenda, S. 57.

**** Kurt Hoffmann, ZS. f. Phys. **14**, 315, 1923.

† Albrecht Kussmann, ebenda **25**, 79, 1924.

†† F. E. Hoare, Phil. Mag. (7) **6**, 837, 1928.

††† C. Müller, ZS. f. Instrkde. **49**, 279, 1929. Vgl. auch **44**, 118, 1924; **45**, 232, 1925; **46**, 176, 1926; **47**, 330, 1927 und **48**, 269, 1928.

†††† C. E. Mendenhall, Phys. Rev. (2) **34**, 512, 1929.

§ Das „gewogene“ Mittel läßt sich nicht ohne weiteres berechnen, da nicht bei allen fünf Werten die Fehlergrenzen angegeben sind.

mit Leichtigkeit und ohne einander zu stören. Auch werden sie ihrerseits von den Sonnenstrahlen durchdrungen, ohne daß letztere dabei den geringsten Widerstand zu finden scheinen. Um nun eine mehr oder weniger plausible quantitative Behandlung dieser Frage zu ermöglichen, machen wir folgendes Gedankenexperiment.

Mögen zwei gleich große „Gaskugeln" sich gegeneinander bewegen und einander durchdringen. Bei extremer Gasverdünnung werden die Moleküle der einen Gaskugel fast gar keine Zusammenstöße mit denjenigen der anderen haben. Die eine Gaskugel wird also beinahe widerstandslos durch die andere hindurchgehen. Wir wollen nun die Gesamtzahl der Moleküle einer jeden Gaskugel um das α-fache vergrößern, die Durchmesser der Gaskugeln hingegen um das α-fache verringern. Die Masse einer jeden Gaskugel hat sich also umgekehrt proportional ihrem Durchmesser verändert, genau so wie es mit der Masse und der Wellenlänge eines Lichtquants der Fall ist. Es ist leicht einzusehen, daß die Dichte einer jeden Gaskugel um das α^4-fache gestiegen ist. Sollten sich die beiden Gaskugeln jetzt durchdringen, so würde sich jedes Molekül der einen Gaskugel durch eine im Vergleich mit früher α^4-mal dichtere Masse der anderen Gaskugel bewegen, wobei es eine α^4-fache „Reibungskraft" zu überwinden hätte. Da außerdem die Zahl der Moleküle einer jeden Gaskugel α-mal größer ist, so wird die resultierende Reibungskraft, welche jede Gaskugel (als Ganzes) bei der gegenseitigen Durchdringung zu überwinden hat, um das α^5-fache gewachsen sein.

Natürlich sind Lichtquanten keine „Gaskugeln". Trotzdem wäre es verlockend, die gewonnenen Resultate auch auf die Lichtquanten zu übertragen. Es wäre aber dabei vielleicht ratsam, statt des Wortes „Reibung" das Wort „Quasireibung" zu gebrauchen. Wir hätten dann folgende Regel:

Zwei Lichtquanten haben bei gegenseitiger Durchdringung eine Art „Quasireibung" zu überwinden. Diese „Quasireibung" ist bei zwei gleich großen Lichtquanten umgekehrt proportional der fünften Potenz ihrer Wellenlänge. So z. B. haben zwei Lichtquanten von der Wellenlänge 0,01 Å bei gegenseitiger Durchdringung eine „Quasireibung" zu überwinden, welche 10^{10}mal größer ist als bei zwei Lichtquanten von der Wellenlänge 1 Å. Dabei ist die Masse des Lichtquants von 0,01 Å nur 100mal größer als die Masse des Lichtquants von 1 Å. Bei abnehmender Wellenlänge wächst also die „Quasireibung" sehr viel schneller als die Masse und die Energie des Lichtquants. Es ist daher auch nicht wunderbar, daß, während die

langwelligen Lichtquanten einander mit Leichtigkeit durchdringen, die kurzwelligsten den Charakter von undurchdringlichen festen Korpuskeln annehmen, wie es nach den neuen Beobachtungen von Bothe und Kolhörster mit der härtesten Höhenstrahlung der Fall zu sein scheint*.

Freilich gehen dabei Bothe und Kolhörster noch weiter, indem sie annehmen, daß die Korpuskeln der Höhenstrahlung elektrisch geladen, d. h. mit Elektronen oder Protonen identisch seien. Sie glauben eine solche Annahme machen zu müssen, um die großen Geschwindigkeiten zu erklären. „Eine Korpuskularstrahlung (nämlich eine elektrisch geladene) könnte dagegen ihre Energie in sehr schwachen, dafür aber ungeheuer ausdedehnten Kraftfeldern erlangen, rechnet doch beispielsweise die Entfernung der »nichtgalaktischen Nebel« nach heutigen Vorstellungen nach Millionen von Lichtjahren"**. Zur Prüfung der quantitativen Seite dieser Hypothese machen wir unter mehr oder weniger plausiblen Voraussetzungen folgende Überschlagsrechnung. Es möge jener nichtgalaktische Nebel, der von allen Nebeln am meisten Höhenstrahlen unserer Erde zusendet, 10^{24} cm von uns entfernt sein, d. h. etwas über eine Million Lichtjahre. Es möge dieser Nebel eine Kugel darstellen, deren Radius gleich $9 \cdot 10^{21}$ cm ist, also etwas weniger als 10000 Lichtjahre. Solche Zahlen sind durchaus plausibel. Nach Bothe und Kolhörster fallen rund 0,01 Teilchen/cm^2 . sec auf die Erde, wobei die Voltgeschwindigkeit der Teilchen vielleicht $2{,}4 \cdot 10^{10}$ Volt beträgt und jedenfalls 10^9 Volt übersteigt***. Mag 0,001 der auf die Erde einfallenden Höhenstrahlung von unserem Nebel stammen; dies macht also 10^{-5} Teilchen/cm^2 . sec aus. Eine solche Annahme ist eher zu vorsichtig als zu übertrieben: glaubt doch Jeans****, daß die Hälfte aller Höhenstrahlung von dem Andromeda-Nebel stammt, was 0,005 Teilchen/cm^2 . sec ausmachen würde. Der Radius unseres Nebels beträgt $9 \cdot 10^{21}$ cm, also hat der Nebel eine elektrische Kapazität von 10^{10} Farad. Beträgt das Potential des Nebels $2{,}4 \cdot 10^{10}$ Volt, so ist seine Ladung gleich

$$2{,}4 \cdot 10^{10} \cdot 10^{10} = 2{,}4 \cdot 10^{20} \text{ Coulomb.}$$

(Das Vorzeichen dieser Ladung ist für unsere Frage natürlich gleichgültig.) Die Erde erhält vom erwähnten Nebel 10^{-5} Teilchen/cm^2 . sec, also ist der Gesamtverlust des Nebels gleich

$$4\pi (10^{24})^2 \cdot 10^{-5} = 4\pi \cdot 10^{43} \text{ Teilchen/sec.}$$

---

* W. Bothe und W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929.

** Ebenda, S. 777.

*** Ebenda, S. 772 und 775.

**** J. H. Jeans, Supplement zu Nature Nr. 2979 (vom 4. Dezember 1926), S. 39.

Die Ladung eines Teilchens beträgt $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh., oder $1{,}59 \cdot 10^{-19}$ Coulomb. Der gesamte Nebel verliert also an Elektrizität

$$4\pi \cdot 10^{43} \cdot 1{,}59 \cdot 10^{-19} = 6{,}36 \cdot 10^{24}\pi \text{ Coulomb} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Der Vorrat des Nebels an Elektrizität beträgt, wie wir oben gesehen haben, $2{,}4 \cdot 10^{20}$ Coulomb, und dies reicht aus, um den elektrischen Verlust des Nebels während einer Zeit von nur

$$\tau = \frac{2{,}4 \cdot 10^{20}}{6{,}36 \cdot 10^{24}\pi} = 1{,}2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$$

zu decken. Es ist also klar, daß durch die Hypothese von Bothe und Kolhörster unmöglich eine dauernde elektrisch geladene Korpuskularstrahlung erklärt werden kann. Eine geladene Korpuskularstrahlung von 10^{-5} Teilchen/cm^2 . sec stellt einen Strom von der Dichte $1{,}59 \cdot 10^{-24}$ Amp. cm^{-2} dar. Diese Stromdichte ist an sich sehr klein, doch auf galaktische Dimensionen angewandt, ergibt sie einen so ungeheuren resultierenden Strom, daß selbst phantastisch große Potentialdifferenzen durch diesen Strom während eines Bruchteils einer Sekunde ausgeglichen werden müßten. Eine elektrisch geladene Höhenstrahlung kann also unmöglich durch die oben erwähnten Potentialdifferenzen zwischen den „nichtgalaktischen Nebeln“ und unserem Sternensystem längere Zeit unterhalten werden, selbst wenn diese Potentialdifferenzen phantastisch groß sein sollten.

Einen Ausweg bietet vielleicht die Hypothese, daß in den Nebeln oder in den anderen Himmelskörpern eine einseitige Protonenvernichtung stattfinde, wobei die frei gewordenen Elektronen den Himmelskörper verlassen. Ich möchte aber hier nicht weiter darauf eingehen, weil ich diese Hypothese bereits an verschiedenen anderen Orten diskutiert habe*.

Nach allem Gesagten scheint mir das Hauptargument, welches von Bothe und Kolhörster zugunsten einer geladenen Korpuskularstrahlung angeführt wird, nicht unbedingt überzeugend zu sein.

Wir hatten die Formel (7) in der Voraussetzung abgeleitet, daß die Lichtquanten absolut undurchdringlich seien. Wenn wir nun jetzt diese Voraussetzung fallen lassen, so bedeutet das noch gar nicht, daß wir die Formel (7) für falsch erklären. Die Durchdringbarkeit der Lichtquanten steht ja nicht im Widerspruch mit ihrer Komprimierbarkeit. (Auch die oben erwähnten „Gaskugeln“ sind in stark verdünntem Zustande nicht nur durchdringbar, sondern auch sehr leicht komprimierbar.) Wie

* W. Anderson, ZS. f. Phys. **41**, 75, 1927; **42**, 475 ff., 1927; **43**, 595, 1927; Phys. ZS. **29**, 232, 1928.

geringen Widerstand die langwelligen Lichtquanten ihrer Durchdringung auch entgegensetzen, ist er dennoch größer als beim leeren Raum. Darum werden selbst langwellige Lichtquanten „nach Möglichkeit“ einander ausweichen und nicht „ohne Not“ einander durchdringen (darüber wird noch unten die Rede sein). Unsere frühere Annahme, daß die Lichtquanten bis zur gegenseitigen Berührung „gepackt“ sind, braucht also noch nicht aufgegeben zu werden. Zwar besteht jetzt die prinzipielle Möglichkeit einer gegenseitigen Durchdringung der Lichtquanten, aber letztere werden dies „ohne Not“ nicht tun, so daß ein gegenseitiges Durchdringen jedenfalls relativ selten vorkommen wird. Dann kann aber diese Erscheinung auf den Wert der Stefanschen Konstante keinen merklichen Einfluß ausüben. Die gute Übereinstimmung der Formel (7) mit der Beobachtung scheint für die Richtigkeit unserer Auffassung zu sprechen*.

Noch eine Schwierigkeit bleibt uns zu überwinden übrig. Wir haben gesehen, daß die Lichtquanten der Hohlraumstrahlung so dicht „gepackt“ sind, daß sie einander berühren. Außerdem können diese Lichtquanten bei genügend hoher Temperatur (also bei genügend kleiner durchschnittlicher Wellenlänge) als feste und undurchdringliche Körper betrachtet werden. Wir haben also ein „Gas“ vor uns, welches bis zur gegenseitigen Berührung seiner „Moleküle“ komprimiert ist. Wir wollen sehen, welcher Art „Molekularbewegungen“ bei einem solchen „Gase“ denkbar sind.

Bei gegenseitiger Durchdringung der Lichtquanten muß eine mehr oder weniger große „Quasireibung“ überwunden werden. Dabei ist es aber durchaus möglich, daß das „Aneinander-Vorbeigleiten“ der Lichtquanten von keiner Reibung begleitet ist. Hohlraumstrahlung von extrem hoher Temperatur mit undurchdringlichen Lichtquanten kann dann bis zu einem gewissen Grade als eine ideale Flüssigkeit angesehen werden. In solchen Flüssigkeiten können Strömungen stattfinden. „Andererseits liegt in der Natur einer tropfbaren Flüssigkeit, wenn wir sie als vollkommen flüssig, also der Reibung nicht unterworfen betrachten, kein Grund, daß nicht zwei dicht aneinander grenzende Flüssigkeitsschichten mit endlicher Geschwindigkeit aneinander vorbeigleiten könnten**.“ Es enthält also die

---

* Es mag aber auch manchmal vorkommen, daß beim elastischen Zusammenstoß zweier gleich großer Lichtquanten letztere bloß ihre Geschwindigkeiten tauschen, so daß ein Hindurchgehen nur vorgetäuscht wird. Ich muß jedoch gestehen, daß die Frage der gegenseitigen Durchdringung der Lichtquanten noch mancher Aufklärung bedarf. Darum müssen auch die von mir darüber ausgesprochenen Ansichten bloß als vorläufige Arbeitshypothesen betrachtet werden.

** Hermann Helmholtz, Wissenschaftliche Abhandlungen, 1. Bd., S. 147 f. Leipzig 1882.

Annahme nichts Undenkbares, daß sämtliche Lichtquanten der Hohlraumstrahlung sich bewegen, wobei die Bewegungen in sehr dünnen und nach allen Richtungen regellos verteilten Strömungen stattfinden, welche reibungslos aneinander vorbeigleiten. Vielleicht sind diese Strömungen so dünn, daß sie einfach Ketten von Lichtquanten darstellen. Alle Lichtquanten befinden sich also nicht in einer gewöhnlichen „Molekularbewegung" (welche bei so dichter „Packung" unmöglich ist), sondern in einer regellosen „Kettenbewegung".

Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß in Hohlraumstrahlung (welche wir jetzt als ideale Flüssigkeit betrachten wollen) die Strömungen nur in drei zueinander senkrechten Richtungen stattfinden, wobei die Geschwindigkeit aller Strömungen gleich v cm . sec^{-1} sein soll*. Mag die „Flüssigkeit" sich in einem kubischen Gefäß mit absolut reflektierenden Wänden befinden, wobei letztere senkrecht zu den Strömungen gerichtet sein sollen. Gegen eine jede der sechs Wände bewegt sich offenbar $^1/_6$ der vorhandenen „Flüssigkeit" (und $^1/_6$ von der Wand weg). Ist die Dichte der „Flüssigkeit" gleich ϱ g . cm^{-3}, so wird gegen die Flächeneinheit einer jeden Wand $\frac{\varrho v}{6}$ g in der Sekunde getragen, was einen Impuls von $\frac{\varrho v^2}{6}$ ergibt. Wenn unsere Wände die einfallende „Flüssigkeit" restlos absorbieren würden, so wäre der Druck gleich dem erwähnten Impuls. Die „Flüssigkeit" wird aber von den Wänden zurückreflektiert, was eine Verdopplung des Druckes bewirken muß. Wir haben also

$$p = \frac{2\varrho v^2}{6} = \frac{\varrho v^2}{3}.$$

Die Energiedichte der Hohlraumstrahlung sei E Erg . cm^{-3}. Dann ist $E = \varrho c^2$, also ist

$$p = \frac{\varrho v^2}{3} = \frac{\varrho c^2}{3} \cdot \frac{v^2}{c^2} = \frac{E}{3} \cdot \frac{v^2}{c^2}.$$

Die Geschwindigkeit der Strömungen in der Hohlraumstrahlung ist von der Grenzgeschwindigkeit c wenig verschieden, so daß man in der vorigen Gleichung $\frac{v^2}{c^2} = 1$ setzen kann. Dies ergibt die bekannte Gleichung

$$p = \frac{E}{3}.$$

* Wenn wir uns bei idealen Gasen eine solche Vereinfachung erlauben, so erhalten wir trotzdem bekanntlich den richtigen Wert des Gasdruckes. Dieselbe Vereinfachung können wir auch in unserem Falle bei der Berechnung des Strahlungsdruckes anwenden.

Wir haben also den bekannten Wert des Strahlungsdruckes erhalten, obgleich wir die Hohlraumstrahlung nicht als ein ideales Gas, sondern als eine ideale Flüssigkeit betrachtet haben*.

Noch eine dritte Art von Bewegung ist in der Hohlraumstrahlung denkbar, wenn man nämlich die Kompressibilität der Lichtquanten in Betracht zieht. Man könnte annehmen, daß die Schwerpunkte der (sich berührenden) Lichtquanten Schwingungen ausführen. Der Druck der Lichtquanten gegeneinander wird sich ununterbrochen ändern, wobei die kinetische Energie ununterbrochen von dem einen Lichtquant auf das andere übergehen muß. Wir können dies als ein „regelloses Fließen der kinetischen Energie durch die Lichtquanten hindurch" ansehen. Diese „fließende" kinetische Energie wird von den Wänden zurückreflektiert, wobei letztere offenbar den normalen Strahlungsdruck erfahren werden. Bei der Berechnung dieses Strahlungsdruckes muß man sich aber vor folgendem Trugschluß in acht nehmen.

Bewegen sich die Schwerpunkte zweier benachbarter Lichtquanten gegeneinander, so müssen sich letztere mehr und mehr deformieren, wobei die translatorische Energie in potentielle Energie der elastischen Deformation übergeht. Wenn die Schwerpunkte sich wieder voneinander entfernen, so verwandelt sich die aufgespeicherte potentielle Energie von neuem in translatorische. Also wird von der gesamten Energie der Hohlraumstrahlung sich immer ein Teil in potentieller Form befinden, der andere in translatorischer. Da für den Strahlungsdruck nur letzterer in Betracht kommt, so könnte man erwarten, daß der Strahlungsdruck jetzt geringer wäre als dann, wenn sämtliche Energie der Hohlraumstrahlung nur translatorischer Natur ist. Daß eine solche Ansicht unrichtig ist, kann an einem sehr einfachen Beispiel gezeigt werden. Es möge eine vollkommen elastische Kugel von der Masse m und von der Geschwindigkeit v senkrecht gegen eine feste Wand stoßen und von letzterer zurückreflektiert werden. Während der ersten Hälfte der Stoßzeit geht die translatorische Energie in potentielle über (nämlich in Energie der elastischen Deformation); während der zweiten Hälfte verläuft der Prozeß in entgegengesetzter Richtung. Während der ganzen Stoßzeit (außer im ersten und letzten Augenblick) ist die Energie unseres Körpers teilweise translatorisch und teilweise potentiell. Da für den Impuls nur der translatorische Teil der Energie maßgebend ist, so könnte man denken, daß

* Ähnliche Gedanken finden sich bei Vladimir Glumac, ZS. f. Phys. **56**, 432, 1929.

das Auftreten der potentiellen Energie während der Stoßzeit eine Verminderung des resultierenden Impulses zur Folge haben müßte. Eine solche Meinung wäre aber unrichtig: bekanntlich wird in unserem Falle die Wand den resultierenden Impuls $2mv$ erhalten, als ob während des Stoßes gar keine potentielle Energie aufgetreten wäre und die translatorische Energie nur ihre Richtung geändert hätte. Wenn also bei Zusammenstößen die Verwandlung der translatorischen Energie in potentielle einen umkehrbaren Prozeß darstellt, so ist dies für die resultierenden Impulse ganz dasselbe, als ob überhaupt keine Verwandlung der translatorischen Energie stattgefunden hätte, sondern nur eine Richtungsänderung. Aus diesem Grunde können wir auch behaupten, daß beim resultierenden Strahlungsdruck die elastische Deformierbarkeit der Lichtquanten gar keine Rolle spielt.

Auf Grund alles Gesagten kommen wir zu dem Schluß, daß es gar nicht notwendig ist, das Lichtquantengas als ein ideales zu betrachten, d. h. als ein solches, bei dem die Dimensionen der Lichtquanten viel kleiner sind als ihre „freien Weglängen". Auch bei der dichtesten „Packung", wenn die Lichtquanten einander sogar berühren (wo also die Anwendung der van der Waalsschen Gleichung einen unendlich großen Druck ergibt), kann der Strahlungsdruck immer noch die normale Größe aufweisen, wodurch uns bei der Hohlraumstrahlung die Eigenschaft eines idealen Gases vorgetäuscht wird.

Ich vermute, daß bei wirklicher Hohlraumstrahlung von den bis jetzt erwähnten Bewegungsarten mehr oder weniger alle vorkommen. So können bei den Lichtquanten elastische Deformationen auftreten. Dann kann das eine Lichtquant durch das andere einfach hindurchgehen, was besonders bei langwelligen Quanten der Fall sein wird, wo die innere „Quasireibung" relativ sehr gering ist. Aber wie gering sie auch sein möge, so ist sie dennoch größer als beim leeren Raume. Darum werden die Lichtquanten „nach Möglichkeit" einander auszuweichen und aneinander vorbeizugleiten suchen (darüber war schon oben die Rede). Dies muß bei dichter „Packung" der Lichtquanten* zu Strömungen oder Kettenbewegungen führen. Es wäre natürlich unmöglich, daß zwei benachbarte Lichtquanten einer und derselben Kette voneinander völlig unabhängige Bewegungen ausführten: dann müßte ja die Kette sofort zerreißen. Wir ziehen daher den Schluß, daß zwischen den Lichtquanten

* Wir nehmen ja sogar an, daß in Hohlraumstrahlung die Lichtquanten einander berühren.

der Hohlraumstrahlung eine gewisse „Kohärenz" vorhanden sein muß.

Nach den Gleichungen (3) und (9) verändert sich die Zahl der Lichtquanten in Hohlraumstrahlung proportional T^3. Sinkt also die Temperatur der Hohlraumstrahlung, so nimmt die Zahl der Lichtquanten in einem bestimmten Volumen rasch ab. Nehmen wir aber an, daß die Wände des Gefäßes, in dem sich die Hohlraumstrahlung befindet, für Lichtquanten absolut undurchdringlich seien. Dabei mögen diese Wände eine gewisse Elastizität besitzen, so daß die eingeschlossenen Lichtquanten mit der Außenwelt in Energieaustausch treten können (ohne dabei aus dem Gefäß zu entweichen). Auf diese Weise können wir die Hohlraumstrahlung, trotz unveränderter Zahl der Lichtquanten, bis auf 0° abs. abkühlen. Bei dieser Temperatur stellt die Hohlraumstrahlung ein „völlig entartetes" Lichtquantengas dar. Die „Nullpunktsgeschwindigkeiten" der Lichtquanten werden uns eine gewisse „Pseudotemperatur" vortäuschen. Obgleich die wahre Temperatur unserer „abgekühlten" Hohlraumstrahlung 0° abs. ist, wird sie dennoch viele Eigenschaften der gewöhnlichen Hohlraumstrahlung beibehalten. Dies bewog mich, in einem früheren Artikel sogar zu sagen, daß, wenn man die wahre Temperatur einer jeden Hohlraumstrahlung gleich 0° abs. setzt und nur mit der entsprechenden „Pseudotemperatur" rechnet, man mit einer solchen Annahme zwar einen Fehler begeht, aber keinen besonders großen*. (Die so berechneten Zahlenwerte sind also nicht ganz richtig, aber immerhin von der richtigen Größenordnung.) Wir sind zwar nicht imstande, die Hohlraumstrahlung in der oben beschriebenen Weise abzukühlen, aber schuld daran ist nicht die prinzipielle Unmöglichkeit dieses Verfahrens, sondern der Mangel unserer technischen Hilfsmittel. Ohne diesen Mangel wären wir imstande, die wahre Temperatur und den Druck der Hohlraumstrahlung unabhängig voneinander zu variieren (wie wir dies ja bei allen gewöhnlichen Gasen zu tun imstande sind).

In einem früheren Artikel habe ich gezeigt, daß die Volumenverminderung eines Elektrons erst unter einem Druck von $5{,}68 \cdot 10^{-30}$ Dyn . cm^{-2} beginnt**. Bei weiterem Steigen des Druckes vermindert sich das Volumen immer mehr; die Ruhemasse aber wächst dabei umgekehrt proportional dem Radius. Wächst der Druck bis $6{,}56 \cdot 10^{43}$ Dyn . cm^{-2}, so wird das Volumen und die Ruhemasse des Elektrons dem Volumen und der Ruhemasse eines Protons gleich sein. Bei noch weiterem Steigen des Druckes

* W. Anderson, ZS. f. Phys. **54**, 439, 1929.

** Ebenda **56**, 856, 1929.

werden die Volumina des Elektrons und des Protons in gleicher Weise abnehmen, also ihre Ruhemassen in gleicher Weise zunehmen (d. h. immer untereinander gleichbleiben).

Den isolierten „Bausteinen" der Lichtquanten schreiben wir dieselbe Struktur und dieselbe Ladung zu, wie den Elektronen und den Protonen. Sie müssen also auch in ähnlicher Weise auf den äußeren Druck reagieren. Unter gewöhnlichen Bedingungen treten diese „Bausteine" nicht isoliert auf, sondern zu Dipolen verbunden und dabei so deformiert, daß diese Dipole von kurzen „Kraftröhren" nicht zu unterscheiden sind. Ob dies aber immer der Fall ist, möge dahingestellt bleiben. Vielleicht tritt bei extrem hohen und der Beobachtung unzugänglichen Temperaturen eine Dissoziation der Lichtquanten ein, wobei letztere in isolierte „Bausteine" zerfallen.

Wir wollen vorläufig auch in der Tat annehmen, daß die Lichtquanten der Hohlraumstrahlung völlig dissoziiert seien. Je höher die Temperatur steigt, desto größeren Druck üben die bewegten „Bausteine" aufeinander aus*. Steigender Druck bewirkt aber eine Volumenverminderung der „Bausteine", also ein Wachsen ihrer Ruhemasse. Wächst der Druck bei immer weiter steigender Temperatur bis $6{,}56 \cdot 10^{43}$ Dyn $\cdot$ cm^{-2}, so wird unsere „dissoziierte" Hohlraumstrahlung mit einem Gemisch von Elektronen und Protonen völlig identisch sein.

Wir hatten vorläufig angenommen, daß die Lichtquanten völlig dissoziiert seien; lassen wir jetzt diese Annahme fallen. Mögen alle oder nur ein Teil der „Bausteine" sich zu „Kraftröhren" vereinigen. Da aber unter unseren extremen Bedingungen die „Bausteine" sich durch gar nichts von Elektronen und Protonen unterscheiden, so kann man auch bei letzteren die gleiche „Kraftröhrenbildung" erwarten. Und auch umgekehrt: Sollten unter unseren extremen Bedingungen die Elektronen und Protonen untereinander irgendwelche Verbindungen eingehen, so wird genau dasselbe auch mit den „Bausteinen" der Fall sein. Dies bedeutet, daß bei einer gewissen Temperatur jeder Unterschied zwischen gewöhnlicher Materie und Hohlraumstrahlung verschwinden muß. Wir wollen diese „kritische" Temperatur durch T_{krit} bezeichnen, den entsprechenden „kritischen" Druck durch p_{krit} und die „kritische" Dichte durch ϱ_{krit}.

Bei unserer Neuberechnung der Stefanschen Konstante hatten wir anfangs die durchschnittliche kinetische Energie eines Lichtquants gleich

* Es ist aber gar nicht selbstverständlich, daß dieser Druck dem Drucke auf die Gefäßwände gleich zu sein braucht.

$3kT$ gesetzt, mußten aber später einen $\left(\frac{4\pi}{1215}\right)^{1/3}$-fachen Wert annehmen. Die Energie eines Lichtquants ist dann gleich $3kT.\left(\frac{4\pi}{1215}\right)^{1/3}$. Die in 1 ccm enthaltene Energie der Hohlraumstrahlung beträgt nach (6):

$$aT^4 = \left(\frac{\pi^2}{90}\right)^{1/3} \cdot \frac{2^6 . \pi^{11} k^4 T^4}{3^7 . 5^2 . c^3 h^3}.$$

Daraus ergibt sich für die durchschnittliche Zahl der Lichtquanten in 1 ccm:

$$n = aT^4 : \left\{3kT.\left(\frac{4\pi^5}{1215}\right)^{1/3}\right\} = \frac{2^5 . \pi^{10} k^3 T^3}{3^7 . 5^2 . c^3 h^3}. \tag{9}$$

Oben haben wir außerdem gesehen, daß jedes Lichtquantum einen Raum von $\lambda^3/2$ für sich verlangt, und haben angenommen, daß die Lichtquanten bis zur gegenseitigen Berührung „gepackt“ sind*. Dann ist die Zahl der Lichtquanten in 1 ccm gleich

$$n = 1 : \frac{\lambda^3}{2} = \frac{2}{\lambda^3}. \tag{10}$$

Aus (9) und (10) ergibt sich

$$\frac{2^5 . \pi^{10} k^3 T^3}{3^7 . 5^2 . c^3 h^3} = \frac{2}{\lambda^3},$$

oder

$$T = \frac{9}{2}\left(\frac{75}{2\pi}\right)^{1/3} \cdot \frac{ch}{\pi^3 k \lambda}. \tag{11}$$

Bezeichnet man durch M_p die Ruhemasse eines Protons und durch r_p seinen Radius, so ist bekanntlich

$$r_p = \frac{\alpha e^2}{c^2 M_p}, \tag{12}$$

wo α einen Zahlenfaktor bedeutet. Nach unserer Theorie ist die Wellenlänge λ eines Lichtquants doppelt so groß als der Durchmesser eines jeden der beiden „Bausteine“ im isolierten Zustande, also viermal so groß als deren Radius. Nun muß bei der kritischen Temperatur der Radius eines isolierten „Bausteins“ gleich dem Protonenradius r_p sein; dann wird die Wellenlänge des entsprechenden Lichtquants $\lambda = 4r_p$ betragen. Die Gleichung (11) ergibt also für die kritische Temperatur

$$T_{\text{krit}} = \frac{9}{2}\left(\frac{75}{2\pi}\right)^{1/3} \cdot \frac{ch}{\pi^3 k . 4 r_p}. \tag{13}$$

* Eine solche Annahme ist besonders hier gerechtfertigt, wo wir es mit der extrem hohen kritischen Temperatur zu tun haben, wo also an ein gegenseitiges Durchdringen der Lichtquanten wegen der ungeheuren „Quasireibung“ wohl kaum zu denken ist.

Aus (12) und (13) erhalten wir die endgültige Formel

$$T_{\text{krit}} = \frac{9}{8}\left(\frac{75}{2\pi}\right)^{1/3} \cdot \frac{h c^3 M_p}{\alpha \pi^3 e^2 k}. \tag{14}$$

Die Frage, unter welchen Bedingungen die „Kraftröhren" dissoziieren und wann bei Elektronen und Protonen eine „Kraftröhrenbildung" stattfindet, haben wir also nicht gelöst, sondern umgangen.

Bei der Annahme einer gleichmäßig verteilten Raumladung des Protons ist bekanntlich $\alpha = \frac{4}{5}$ zu setzen. Außerdem ist nach R. T. Birge $e = 4{,}770 \cdot 10^{-10}$, $c = 2{,}99796 \cdot 10^{-10}$, $h = 6{,}547 \cdot 10^{-27}$, $k = 1{,}37089 \cdot 10^{-16}$ und $M_p = 1{,}66089 \cdot 10^{-24}$. Die Einführung dieser Werte in (14) ergibt

$$T_{\text{krit}} = 9{,}7363 \cdot 10^{14} \text{ Grad}.$$

Der entsprechende „kritische" Druck ist gleich

$$p_{\text{krit}} = \tfrac{1}{3} a T_{\text{krit}}^4 = 2{,}31 \cdot 10^{45} \text{ Dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$$

und die „kritische" Dichte

$$\varrho_{\text{krit}} = 7{,}7 \cdot 10^{24} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

Natürlich darf ϱ_{krit} nicht mit jener Dichte verwechselt werden, welche der Ruhemasse der Lichtquanten entspricht. Unter p_{krit} ist der Druck auf die Wände des Gefäßes zu verstehen, keineswegs aber der Druck auf die Oberfläche der Lichtquanten (oder auf die Oberfläche der isolierten „Bausteine").

Im Falle einer Flächenladung der Protonen haben wir $\alpha = \frac{2}{3}$ zu setzen, und dann ist $T_{\text{krit}} = 1{,}1684 \cdot 10^{15}$, $p_{\text{krit}} = 4{,}78 \cdot 10^{45}$ und $\varrho_{\text{krit}} = 1{,}6 \cdot 10^{25}$.

Sollten die Protonen aus kleineren Massen zusammengeballt sein, so würden auch die „kritischen" Werte entsprechend kleiner ausfallen. —

Es möge sich in einem Gefäß mit beweglichem Stempel ideales Gas befinden. Die Wände des Gefäßes mögen für Wärme undurchdringlich sein. Ziehen wir den Stempel langsam heraus, so dehnt sich das Gas unter Arbeitsleistung aus. Diese Arbeit wird auf Kosten der inneren Energie des Gases geleistet, welche sich also vermindern muß. Wenn wir aber die Verschiebung des Stempels mit einer Geschwindigkeit vornehmen, die größer ist als die Molekulargeschwindigkeit, so wird sich im ersten Augenblick hinter dem Stempel ein leerer Raum bilden. Das in diesen Raum hineinströmende Gas wird sich bekanntlich ohne Arbeitsleistung ausdehnen. Die innere Energie des Gases bleibt also bei zu plötzlicher Druckverminderung unverändert. Ähnlich mag das Ver-

halten der Lichtquanten sein, mit dem Unterschied jedoch, daß bei den Lichtquanten eine konstante innere Energie (d. h. Ruheenergie) nur bei konstantem Eigenvolumen möglich ist. Vermindern wir langsam den äußeren Druck, so dehnt sich das Lichtquant unter Arbeitsleistung (auf Kosten seiner Ruheenergie) aus. Bei plötzlicher Druckverminderung hingegen bleibt die innere Energie des Lichtquants unverändert, also muß auch sein Eigenvolumen unverändert bleiben. Wenn z. B. ein Lichtquant aus einem Gefäß mit Hohlraumstrahlung durch eine Öffnung nach außen gelangt, so bleibt das Eigenvolumen dieses Lichtquants im freien Raume unverändert, weil die Druckverminderung zu plötzlich eingetreten ist.

Was hier über die Lichtquanten gesagt worden ist, kann auch auf ihre „Bausteine" bezogen werden. Ein ruhender isolierter „Baustein" wird sich bei langsamer Druckverminderung unter Arbeitsleistung (auf Kosten seiner inneren Energie) ausdehnen. Bei plötzlicher Druckverminderung bleibt die innere Energie des „Bausteins" (und also auch sein Volumen und seine Ruhemasse) unverändert. Gewöhnliche Elektronen können als ursprünglich sehr stark komprimierte „Bausteine" betrachtet werden, deren Eigenvolumen (und Ruhemasse) durch zu plötzliche Druckverminderung konstant geworden ist. Natürlich gilt dasselbe auch von den Protonen. Es bleibt dabei nur unverständlich, warum die Masse eines Elektrons gleich $9 \cdot 10^{-28}$ g ist und die Masse eines Protons gleich $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g. Diesen Umstand kann unsere Theorie nicht erklären*. Will man ein gewöhnliches Elektron sich ausdehnen lassen, so muß man es dem „ursprünglichen" Druck von $5{,}68 \cdot 10^{30}$ Dyn . cm^{-2} aussetzen und hierauf diesen Druck genügend langsam vermindern. Im Falle von Protonen müßte der entsprechende Druck $6{,}56 \cdot 10^{43}$ Dyn . cm^{-2} betragen.

In meinem früheren Artikel über gewöhnliche Materie und strahlende Energie sprach ich vom „Gasstadium" und vom „Lichtstadium" der vollen Entartung, wobei ich den Lichtquanten eine konstante Ruhemasse von 10^{-50} g zuschrieb**. Es ist nicht schwer einzusehen, daß im Falle einer veränderlichen „effektiven" Ruhemasse überhaupt kein „Gasstadium" auftreten kann (es sei denn, daß bei zu plötzlicher Druckverminderung die Ruhemasse des Lichtquants „stabilisiert" wird).

* Es kann ihn aber auch keine andere mir bekannte Theorie erklären.

** W. Anderson, ZS. f. Phys. **54**, 435 ff., 1929.

Über die Beziehung zwischen der Liouvilleschen und der Stäckelschen Integration mechanischer Probleme.

Von **V. S. Vrkljan** in Zagreb.

(Eingegangen am 2. Dezember 1929.)

Es wird gezeigt, daß das mechanische Problem, welches nach dem Liouvilleschen Theorem integrierbar ist, sicher auch nach dem Stäckelschen Theorem integrierbar sein muß. Aber dieser Satz ist nicht umkehrbar.

Bekanntlich ist nach dem Liouvilleschen Theorem* ein holonomes und konservatives mechanisches Problem von f Freiheitsgraden integrierbar, wenn sich seine kinetische und potentielle Energie durch die Formeln

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}\left\{\sum_{i=1}^{f} \Phi_i(q_i)\right\} \cdot \left\{\sum_{h=1}^{f} A_h(q_h) \cdot \dot{q}_h^2\right\} \tag{1}$$

$$E_{\text{pot}} = \frac{\sum_{h=1}^{f} \Psi_h(q_h)}{\sum_{i=1}^{f} \Phi_i(q_i)} \tag{2}$$

darstellen lassen, wo $\Phi_i(q_i)$, $A_h(q_h)$ und $\Psi_h(q_h)$ die Funktionen von den betreffenden generalisierten Koordinaten q_i (bzw. q_h) bedeuten.

Andererseits ist ein mechanisches Problem sicher integrierbar, wenn die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung die Separation der Variabeln gestattet. In diesem Falle — wenn die kinetische Energie (durch die Impulse dargestellt) nur die Quadrate der generalisierten Impulse, nicht aber ihre doppelten Produkte enthält — gibt es nach dem Theorem von P. Stäckel** notwendig ein System von f^2 Funktionen einzelner Koordinaten:

$$\varphi_{hk}(q_h), \qquad (h, k = 1, 2, \ldots, f)$$

und ein System von f Funktionen:

$$\psi_h(q_h), \qquad (h = 1, 2, \ldots, f)$$

---

* J. Liouville, Journ. de math. **14**, 257—299, 1849. Vgl. auch C. L. Charlier, Die Mechanik des Himmels, Bd. I, S. 50—52, 1902, oder E. T. Whittaker, Analytische Dynamik 1924, S. 71—73.

** P. Stäckel, Über die Integration der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung mittels Separation der Variabeln, Habilitationsschrift, Halle 1891 (mir unzugänglich); Derselbe, Math. Ann. **42**, 545—557, 1893. Vgl. auch C. L. Charlier, Die Mechanik des Himmels, Bd. I, S. 77—85, 1902.

von der Beschaffenheit, daß sich die kinetische und die potentielle Energie durch die Formeln

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{h=1}^{f} \frac{2}{\Delta} \cdot \frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} p_h^2 \tag{3}$$

und

$$E_{\text{pot}} = \sum_{h=1}^{f} \frac{\psi_h(q_h)}{\Delta} \cdot \frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} \tag{4}$$

darstellen lassen, wo

$$\Delta = \begin{vmatrix} \varphi_{11}(q_1), \ldots, \varphi_{f1}(q_f) \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \varphi_{1f}(q_1), \ldots, \varphi_{ff}(q_f) \end{vmatrix} \tag{5}$$

ist und p_h ($h = 1, 2, \ldots, f$) die generalisierten Impulse bedeuten.

Die Frage, welche sich der Verfasser dieser Abhandlung gestellt hat, lautet: Wenn ein Problem nach dem Theorem von J. Liouville integrierbar ist, ist es dann auch notwendig nach dem Theorem von P. Stäckel integrierbar und umgekehrt? Oder anders gesagt: Genügen die Liouvilleschen Bedingungen (1) und (2) auch den Stäckelschen Bedingungen (3), (4) und (5) für die Integration des Problems und umgekehrt?

Wir setzen also voraus, daß ein mechanisches Problem nach dem Liouvilleschen Theorem integrierbar ist, daß also die Liouvilleschen Bedingungen (1) und (2) erfüllt sind.

Aus der Gleichung (1) folgt:

$$p_j = \frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial \dot{q}_j} = \left\{ \sum_{i=1}^{f} \Phi_i(q_i) \right\} \cdot A_j(q_j) \cdot \dot{q}_j, \quad (j = 1, 2, \ldots, f); \tag{6}$$

und dies auf die Gleichung (1) angewendet, ergibt

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sum_{h=1}^{f} \Phi_i(q_i)} \sum_{h=1}^{f} \frac{p_h^2}{A_h(q_h)} \cdot \tag{7}$$

Der Vergleich der Beziehungen (7) und (3) ergibt

$$\frac{2}{\Delta} \cdot \frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} = \frac{1}{A_h(q_h) \cdot \sum_{i=1}^{f} \Phi_i(q_i)}, \quad (h = 1, 2, \ldots, f), \tag{8}$$

welche Gleichungen wir auch schreiben können:

$$\frac{\dfrac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}}}{\sum_{i=1}^{f} \varphi_{i1} \dfrac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{i1}}} = \frac{A_1 \ldots A_{h-1} \cdot A_{h+1} \ldots A_f}{\left\{ \sum_{i=1}^{f} 2 \Phi_i(q_i) \right\} \prod_{j=1}^{f} A_j(q_j)}, \quad (h = 1, 2, \ldots, f). \tag{9}$$

Man kann leicht zeigen, daß diese Gleichungen erfüllt werden durch den Ansatz [wir schreiben kürzer Φ_i und A_j statt $\Phi_i(q_i)$ und $A_j(q_j)$]

$$\Delta = \begin{vmatrix} \varphi_{11}, \varphi_{21}, \varphi_{31}, \ldots, \varphi_{f1} \\ \varphi_{12}, \varphi_{22}, \varphi_{32}, \ldots, \varphi_{f2} \\ \varphi_{13}, \varphi_{23}, \varphi_{33}, \ldots, \varphi_{f3} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \varphi_{1f}, \varphi_{2f}, \varphi_{3f}, \ldots, \varphi_{ff} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2\Phi_1 A_1, 2\Phi_2 A_2, 2\Phi_3 A_3, \ldots, 2\Phi_f A_f \\ -A_1, \quad A_2, \quad 0, \quad \ldots, \quad 0 \\ -A_1, \quad 0, \quad A_3, \quad \ldots, \quad 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ -A_1, \quad 0, \quad 0, \quad \ldots, \quad A_f \end{vmatrix} \tag{10}$$

Zu diesem Zweck, d. h. um dies zu zeigen, berechnen wir $\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}}$; es ergibt sich:

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} = (-1)^{h+2} \begin{vmatrix} A_1, A_2, 0, \ldots, 0, 0, \ldots, 0 \\ A_1, 0, A_3, \ldots, 0, 0, \ldots, 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ A_1, 0, 0, \ldots, A_{h-1}, 0, \ldots, 0 \\ A_1, 0, 0, \ldots, 0, 0, \ldots, 0 \\ A_1, 0, 0, \ldots, 0, A_{h+1}, \ldots, 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ A_1, 0, 0, \ldots, 0, 0, \ldots, A_f \end{vmatrix} \tag{11}$$

Vertauscht man hier zunächst die erste Vertikalreihe mit der zweiten, dann die so erhaltene zweite Vertikalreihe mit der dritten usw. bis zur letzten $f-1$-ten Vertikalreihe, so bekommt man (bei jeder Vertauschung ändert sich das Vorzeichen!)

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} = (-1)^{h+f} \begin{vmatrix} A_2, 0, \ldots, 0, 0, \ldots, 0, A_1 \\ 0, A_3, \ldots, 0, 0, \ldots, 0, A_1 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ 0, 0, \ldots, A_{h-1}, 0, \ldots, 0, A_1 \\ 0, 0, \ldots, 0, 0, \ldots, 0, A_1 \\ 0, 0, \ldots, 0, A_{h+1}, \ldots, 0, A_1 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ 0, 0, \ldots, 0, 0, \ldots, A_f, A_1 \end{vmatrix} \tag{12}$$

und weiter

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} = (-1)^{h+f} A_2 \ldots A_{h-1} \begin{vmatrix} 0, \quad \ldots, 0, A_1 \\ A_{h+1}, \ldots, 0, A_1 \\ \ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots \\ 0, \quad \ldots, A_f, A_1 \end{vmatrix} \tag{13}$$

Vertauschen wir jetzt aber hier die erste Horizontalreihe mit der zweiten, dann wieder die so erhaltene zweite Horizontalreihe mit der dritten usw. bis zur letzten $f - h + 1$-ten Horizontalreihe, so erhält man

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} = (-1)^{2f} A_2 \dots A_{h-1} \begin{vmatrix} A_{h+1}, \dots, 0, A_1 \\ \dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots \\ 0, \dots, A_f A_1 \\ 0, \dots, 0, A_1 \end{vmatrix} \tag{14}$$

und endlich

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} = A_1 \dots A_{h-1} A_{h+1} \dots A_f, \tag{15}$$

was genau mit den Zählern in dem Gleichungssystem (9) übereinstimmt.

Auf Grund dessen wird jetzt der Wert der Determinante Δ

$$\sum_{i=1}^{f} \varphi_{i1} \frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{i1}} = \sum_{i=1}^{f} 2 \Phi_i A_i \cdot A_1 \dots A_{i-1} A_{i+1} \dots A_f, \tag{16}$$

d. h.

$$\Delta = \left\{ \sum_{i=1}^{f} 2 \Phi_i \right\} \prod_{j=1}^{f} A_j, \tag{17}$$

was aber genau mit den Nennern in dem Gleichungssystem (9) übereinstimmt.

So haben wir gezeigt, daß es möglich ist, auf Grund der Liouvilleschen Bedingungen für die Integration der Lagrangeschen Differentialgleichungen die f^2 Stäckelschen φ_{hk}-Funktionen so zu konstruieren, daß die kinetische Energie durch die Form (3) dargestellt wird.

Es handelt sich jetzt noch um die Möglichkeit, die Konstruktion der Stäckelschen $\psi_h(q_h)$-Funktionen zu zeigen.

Es ergibt sich durch einen Vergleich der Formeln (2) und (4):

$$\frac{\psi_h(q_h)}{\Delta} \cdot \frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} = \frac{\Psi_h(q_h)}{\sum_{i=1}^{f} \Phi_i(q_i)}, \qquad (h = 1, 2, \dots, f). \tag{18}$$

Durch die Anwendung des Ausdruckes für $\frac{1}{\Delta} \cdot \frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}}$ aus der Gleichung (8) erhält man aus (18)

$$\frac{\psi_h(q_h)}{2 A_h(q_h) \sum_{i=1}^{f} \Phi_i(q_i)} = \frac{\Psi_h(q_h)}{\sum_{i=1}^{f} \Phi_i(q_i)}, \qquad (h = 1, 2, \dots, f), \tag{19}$$

und endlich

$$\psi_h(q_h) = 2 \Psi_h(q_h) \cdot A_h(q_h), \qquad (h = 1, 2, \dots, f). \tag{20}$$

Es ist also wirklich möglich, alle φ_{hk}- und ψ_h-Funktionen, welche zur Stäckelschen Integration der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung notwendig sind, aus den Liouvilleschen Bedingungen für die Form der kinetischen und der potentiellen Energie zu konstruieren.

Wir können also den folgenden Satz aussprechen:

Wenn ein mechanisches Problem nach der Liouvilleschen Methode integrierbar ist, so ist es sicher auch nach der Stäckelschen Methode integrierbar.

Die Umkehrung dieses Satzes ist aber nicht gültig, wie man sich leicht an einem Beispiel (z. B. dem räumlichen Keplerproblem) überzeugt. Es ist mir kaum glaublich, daß dieser Satz bis heute nirgends ausgesprochen worden ist. In der mir zugänglichen Literatur fand ich ihn jedoch nicht.

Zagreb, November 1929.

Eine Bemerkung zu der Bohrschen Theorie der Wasserstoffserien.

Von **Josef Zahradníček** in Brünn.

(Eingegangen am 10. Dezember 1929.)

Unter den bekannten Annahmen* drücken wir die Bohrschen Bedingungen folgendermaßen aus:

1. Die klassische Bedingung

$$\frac{Ee}{r^2} = \frac{m v^2}{r}; \tag{1}$$

dabei gilt für die n-te Kreisbahn des Elektrons

$$2\pi r_n = v_n . T_n = v_n \nu_n, \tag{1'}$$

wo v_n die Geschwindigkeit des Elektrons, T_n die Periode, ν_n die Frequenz in der n-ten Kreisbahn ist.

2. Die quantentheoretische Bedingung für das Impulsmoment kann aus methodischen Gründen aus der üblichen Form folgendermaßen abgeändert werden: Die Veränderung der Potentialenergie des Elektrons zwischen den Bahnen $r = \infty$, $v = 0$ und $r = r_n$, $v = v_n$ beträgt:

$$\Delta E_{\text{pot.}} = m v_n^2 = n h \nu_n. \tag{2}$$

Es könnte auch bis auf eine additive Konstante für die Potentialenergie der n-ten Kreisbahn geschrieben werden:

$$E_{\text{pot.}} = -\frac{Ee}{r_n} = -m v_n^2 = -n h \nu_n. \tag{2'}$$

3. Die spektrale Emission wird durch den Bohrschen Satz ausgedrückt;

$$W_k - W_n = h\nu, \tag{3}$$

wo

$$W_n = E_{\text{kin.}} + E_{\text{pot.}} = C - \frac{m v_n^2}{2},$$

oder bis auf eine Konstante

$$W_n = -\frac{m v_n^2}{2}. \tag{3'}$$

Es ist also nach (3')

$$\frac{m}{2}(v_n^2 - v_k^2) = h\nu,$$

oder nach (2')

$$\tfrac{1}{2}(n\nu_n - k\nu_k) = \nu. \tag{3''}$$

---

* Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 105. Braunschweig 1924.

Die charakteristischen Größen der n-ten Elektronenbahn erhält man aus den Gleichungen (1) und (2) in der Form:

$$r_n = \frac{1}{4\pi^2}\,\frac{h^2}{mEe}\cdot n^2, \qquad v_n = 2\pi\,\frac{Ee}{h}\cdot\frac{1}{n},$$

$$\nu_n = \frac{1}{T_n} = 4\pi^2\,\frac{mE^2e^3}{h^3}\cdot\frac{1}{n^3}.$$

Vom methodischen Standpunkte ist diese Auffassung des Bohrschen Atommodells etwas einfacher als die ursprüngliche; denn es handelt sich da um eine Kraftbedingung (1) und um zwei energetische Bedingungen, und zwar eine statische, ohne Strahlung und ohne Absorption (2), und eine dynamische, mit Emission (3).

Brünn, Physikalisches Institut der Masaryk-Universität.

Bemerkung zur Arbeit des Herrn W. Anderson*: „Die Beziehung zwischen dem Gasdruck und der translatorischen Energie der Gasmoleküle."

Von **K. Schaposchnikow** in Iwanowo-Wosnessensk.

(Eingegangen am 2. Dezember 1929.)

Auf Grund einer mechanischen Lichtquantentheorie sind Fedoroff, ich und andere zu dem Schlusse gekommen, daß die Energie eines Lichtquants aus zwei gleichen Teilen bestehen müsse: die eine ist die kinetische Energie der translatorischen Bewegung und die andere die Rotationsenergie, so daß

$$\varepsilon = \frac{m_0 c^2}{2} + \frac{m_0 c^2}{2} \tag{1}$$

ist. Herr Anderson schreibt, ohne auf etwaige innere Widersprüche meiner Theorie hinzuweisen, daß in der de Broglieschen Theorie eine andere Folgerung Platz hat und daß also meine Ableitung unzulässig sei. Er folgert nämlich für den Druck eines Lichtquantengases:

$$p = \tfrac{1}{3} E_{\text{transl.}}$$

Eine Vergleichung mit der bekannten Formel:

$$p = \tfrac{1}{3} E$$

erlaubt ihm den Schluß zu ziehen, daß:

$$E_{\text{transl.}} = E$$

ist, d. h. die Energie eines Lichtquants besteht lediglich aus der Energie seiner translatorischen Bewegung. Mit meiner Theorie stimmt das nicht, doch ist selbstverständlich weder die de Broglie sche Theorie noch eine andere zu beweisen imstande, daß meine Ableitung (1) unzulässig sei.

Unrichtig ist weiter die Meinung des Herrn Anderson, daß ich das Resultat (1) aus der Formel der kinetischen Gastheorie

$$p = \tfrac{2}{3} E_{\text{transl.}}$$

ableite. Es hängt in keiner Weise von der Vorstellung über ein Lichtquantengas ab**.

Übrigens kann ich auf Grund einer elementaren Betrachtung zeigen, daß meine Ansichten eine richtige Größe für den Druck eines Lichtquanten-

* Wilhelm Anderson, ZS. f. Phys. **58**, 443, 1929.

** Vgl. meine von Herrn Anderson erwähnten Arbeiten, außerdem diejenige in ZS. f. Phys. **41**, 927, 1927.

gases geben. In der Tat ist nach der kinetischen Gastheorie

$$p = \tfrac{2}{3} \Sigma K,$$

wo K die kinetische Energie der translatorischen Bewegung eines Moleküls bedeutet und die Summe auf alle Moleküle in der Volumeneinheit zu erweitern ist. Setzen wir hier*

$$K = \frac{m_0 c^2}{2},$$

so ergibt sich nach (1)

$$p = \tfrac{1}{3} \Sigma m_0 c^2 = \tfrac{1}{3} \Sigma \varepsilon = \tfrac{1}{3} E,$$

was bekannt ist.

Iwanowo-Wosnessensk, Polyt. Inst., November 1929.

* Es ist $m_0 = \frac{h\nu}{c^2}$.

Berichtigung

zu der Arbeit „Über den Kerreffekt an Gasen und Dämpfen. I“ *
von H. A. Stuart.

Auf Seite 26, Tabelle 5 sind bei der Abschätzung der Abweichungen von der idealen Gasgleichung im Sinne der van der Waalsschen Zustandsgleichung diese Abweichungen natürlich umgekehrt proportional dem spezifischen Volumen (und nicht dem Quadrate, wie versehentlich geschehen) oder proportional dem Druck anzusetzen. Die Zahlen werden also dementsprechend kleiner. Endgültige Werte, auch für die Kerrkonstanten bei 760 mm sollen aber erst mitgeteilt werden, wenn die im hiesigen Institut in Angriff genommenen Dichtemessungen abgeschlossen sind.

Auf Seite 30 muß in der Anmerkung an Stelle von „Atommolekülen“ Äthermolekülen stehen.

* ZS. f. Phys. **59**, 13, 1929.

Berichtigung

zu der Arbeit „Die Auslöschung der Fluoreszenz flüssiger Farbstofflösungen“ *
von A. W. Banow.

S. 818. In der Zeichenerklärung zur Fig. 2

lies ● statt □
„ △ „ ●

* ZS. f. Phys. **58**, 811, 1929.

Eine zusammenfassende Darstellung der Untersuchungen über das Widerstandsgesetz unter Berücksichtigung metallischer Teilchen hoher Dichte in Gasen.

Von **F. Ehrenhaft** und **E. Wasser** in Wien.

(Eingegangen am 2. August 1929.)

Es wird eine Übersicht über den derzeitigen Stand der Untersuchungen an kleinen Teilchen mittlerer und hoher Dichte nach der Evakuierungsmethode gegeben. Aus der Gegenüberstellung der Resultate, die im Bereich kleiner l/a-Werte gewonnen wurden, mit denjenigen kleinster metallischer Teilchen, $\frac{l}{a} \sim 1$, ergibt sich die Notwendigkeit, das Widerstandsgesetz dieser Teilchen bei Vermeidung der Extrapolation ihrer $u - l$-Kurven auf $l = 0$ zu überprüfen.

Die Serie der Untersuchungen über die Beweglichkeit einzelner submikroskopischer Teilchen in Gasen, von denen ein Teil in dieser Zeitschrift bereits zusammenfassend erörtert wurde*, fand in den letzten drei Jahren eine Ergänzung durch Messungen an im elektrischen Lichtbogen erzeugten Gold- und Platinteilchen. Da unterdessen auch eine genauere Durchrechnung der Messungsergebnisse an Ölteilchen ausgeführt wurde und auch neuere Messungen an Selenteilchen zwecks Bestimmung der Fehler der Evakuierungsmethode vorgenommen wurden, erscheint es zweckmäßig, auch diese Resultate einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

Bekanntlich liefert die Evakuierungsmethode, bei der die Geschwindigkeiten ein und desselben Teilchens unter Einfluß der Schwerkraft allein und der Schwerkraft im Verein mit einem entgegengesetzt gerichteten elektrischen Felde bei verschiedenen tieferen Drucken in Abhängigkeit von den mittleren freien Weglängen gemessen werden, ein Kriterium für die Anwendbarkeit eines Widerstandsgesetzes für das betreffende Teilchen. Aus der Proportionalität zwischen den Ausdrücken $A^2\sigma$ und den jeweiligen molaren Dichten der Teilchen σ wird der Schluß gezogen, daß sowohl die Materialkonstante A, als auch die Dichte des Teilchens σ die zu erwartenden normalen Werte besitzen. Dabei wird die plausible Voraussetzung gemacht, daß es sehr unwahrscheinlich ist, daß diese beiden Größen von Teilchen zu Teilchen stark variieren und sich gegenseitig so kompensieren, daß sie im Produkt den normalen Wert von $A^2\sigma$ ergeben.

---

* F. Ehrenhaft, ZS. f. Phys. **39**, 603, 1926

In der folgenden Tabelle sind die Daten für die oben erwähnten vier Substanzen zusammengestellt. Den Berechnungen wurde hier die lineare Beweglichkeitsbeziehung in der Form des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left(1 + A\frac{l}{a}\right) \tag{1}$$

zugrunde gelegt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, erfüllen die mittleren $A^2\sigma$, welche mit durchweg geringen Fehlern behaftet sind, die Proportionalitätsbeziehung in bezug auf die molaren Dichten der entsprechenden Materialien. Die Konstanten A liegen im engen Intervall 0,974 bis 1,054, das mit dem theoretisch zu erwartenden übereinstimmt. Die sehr große Statistik von 592 Meßpunkten und das weit ausgedehnte Radienintervall von 0,83 bis $11{,}39 \cdot 10^{-5}$ cm scheint die erwähnte Gesetzmäßigkeit, somit auch die Anwendbarkeit des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes auf diese Teilchen zu bestätigen. Die Ladungen der Teilchen sind vielfach kleiner als das Elementarquantum der Elektrizität und erreichen beim Gold ihren kleinsten Wert $1{,}18 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh., der dem vierten Teil des Elektrons entsprechen würde.

Die Übertragung des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes, das streng nur für $\frac{l}{a} \ll 1$ gilt, in das Gebiet mittlerer $\frac{l}{a} \sim 1$, welche bei den hier angegebenen Teilchen fast durchweg vorkommen, könnte zunächst die oben gezogenen Schlußfolgerungen als zweifelhaft erscheinen lassen. Diese Frage hat auch tatsächlich H. A. Lorentz in der Diskussion am Internationalen Physikertag in Como aufgeworfen. Um nun zu sehen, welchen Einfluß auf die Absolutwerte der Konstanten A und der Ladungen die verschiedene Art der Extrapolation der $u - l$-Kurven auf $l = 0$ hat, wurden die Daten derjenigen Teilchen, welche eine genügende Anzahl von Meßpunkten (mindestens acht) aufwiesen, nach dem Knudsen-Weberschen Gesetze:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + De^{-c\frac{a}{l}}\right)\right] \tag{2}$$

ausgewertet. Das Resultat dieser Berechnungsart ist in der Tabelle 2 für die vier Teilchenarten zusammengestellt.

Vergleicht man die linear berechneten Konstanten A mit den entsprechenden Größen, welche sich nach dem exponentiellen Beweglichkeitsgesetze ergeben, so sieht man, daß die letzteren durchweg kleiner sind und beim Selen und Platin sogar um 16% bzw. 17,5% unterhalb der linearen Werte liegen. Die Konstanten C und D des Knudsen-Weber-

Tabelle 1. Linearer Ausgleich.

Substanz	Dichte	$A^2 a$	A	n	Radienintervall $a \cdot 10^5$ cm	Kleinste direkt gemessene Ladung $e \cdot 10^{10}$ elst. Einh.	Beobachter
Öl	0,93	1,019 ± 0,009	1,054 ± 0,005	190	3,43 — 11,39	3,89	J. Mattauch ger. H. Feiner*
Selen	4,26	4,015 ± 0,053	0,974 ± 0,006	98	1,08 — 3,34	1,49	E. Wasser**
Gold	19,2	19,133 ± 0,101	0,998 ± 0,050	120	0,83 — 1,80	1,18	M. Slopkovitzer***
Platin	21,4	20,261 ± 0,134	0,980 ± 0,013	184	0,99 — 2,88	1,99	S. Virtel****

Tabelle 2. Exponentieller Ausgleich.

Substanz	Dichte	A	D	C	$A + D$	n	Radienintervall $a \cdot 10^5$ cm	Kleinste direkt gemessene Ladung $e \cdot 10^{10}$ elst. Einh.	Beobachter
Öl	0,93	1,014 ± 0,064	0,269 ± 0,053	2,19 ± 1,10	1,283	24	6,32 — 8,00	4,77	J. Mattauch ger. H. Feiner
Selen	4,26	0,818 ± 0,137	0,173 ± 0,079	2,98 ± 1,02	0,991	16	2,49 — 3,02	2,72	E. Wasser
Gold	19,2	0,978 ± 0,090	0,069 ± 0,014	1,61 ± 0,25	1,047	8	1,53	2,26	M. Slopkovitzer
Platin	21,4	0,808 ± 0,108	0,255 ± 0,020	2,26 ± 0,93	1,063	30	1,45 — 2,02	2,99	S. Virtel

* ZS. f. Phys. im Druck.
** E. Wasser, ZS. f. Phys. **45**, 561, 1927.
*** ZS. f. Phys. im Druck.
**** ZS. f. Phys. im Druck.

schen Gesetzes, die für die Krümmung der $u - l$-Kurven maßgebend sind, können in Anbetracht der noch geringen Anzahl der Teilchen, welche für einen Ausgleich nach einer dreikonstantigen Formel geeignet sind, keine große Genauigkeit beanspruchen. Sie stimmen für die vier angegebenen Teilchenarten ungefähr überein. Dagegen liegen die Größen $A + D$, welche im Grenzfall $\frac{l}{a} \gg 1$ die Neigung der Beweglichkeitskurve festlegen, für die drei Substanzen Selen, Gold und Platin um etwa 20% unterhalb des Wertes für Öl. Da nun die Teilchenradien der ersten drei Substanzen wesentlich kleiner sind als die der Öltröpfchen und somit die ersteren sich mehr dem Grenzfalle $\frac{l}{a} \gg 1$ nähern, müßte man, die Stetigkeit des Widerstandsgesetzes im Übergange von großen zu kleinen Radienwerten vorausgesetzt, das umgekehrte Verhalten der $A + D$-Werte erwarten.

Daß dies bei den drei in Frage stehenden Substanzen nicht der Fall ist, könnte man auf die mangelhafte Bestimmung der Ordinatenabschnitte zurückführen. Es scheint eben, daß die Extrapolation ins Stokessche Gebiet, welche die Größe der Konstante A festlegt, auch nach einem exponentiellen Gesetz noch nicht die richtige Anfangsneigung der $u - l$-Kurven liefert. Hier könnten nur unmittelbare Messungen im Gebiet $\frac{l}{a} \ll 1$ Klarheit in den Sachverhalt bringen.

Die Ladungswerte erreichen auch nach der exponentiellen Beweglichkeitsformel den Elektronenwert nur bei den Öltröpfchen. Die übrigen drei Teilchenarten zeigen nach wie vor Ladungen, welche bis zur Hälfte des Elektrons individuell gemessen werden können. Nach den obigen Ausführungen müßte man diese Ladungen nunmehr unter womöglicher Vermeidung der Extrapolation der $u - l$-Kurven auf $l = 0$ untersuchen.

Wien, III. physikalisches Institut der Universität, Juli 1929.

Auswertung von Messungsergebnissen an Öltröpfchen der Radiengrößen $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm bis $11{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm nach der Ehrenhaftschen Methode und deren Fehlerbestimmung.

Von **Hans Feiner** in Wien.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1929.)

Es werden J. Mattauchs Messungsergebnisse an 27 Öl-Probekörpern der Größenordnung $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm bis $11{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm an das lineare Widerstandsgesetz von Stokes-Cunningham, sowie ein Teil derselben hierauf an das exponentielle Gesetz von Knudsen und Weber unter den Voraussetzungen der Kugelgestalt und der normalen Dichte angeglichen. Die durch den Ausgleich bedingten mittleren Fehler der Einzelbeobachtungen sowie deren Mittelwerte werden nach den Methoden der Ausgleichsrechnung ermittelt. Es zeigt sich, daß man es bei diesem Material und dieser Größenordnung mit Ladungen zu tun hat, welche sich einheitlich um die des Elementarquantums der Elektrizität bewegen, und daß die Angleichung an die exponentielle Funktion von Knudsen und Weber gegenüber derjenigen an das lineare Gesetz von Stokes-Cunningham einen größeren Genauigkeitsgrad aufweist. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Fehlerbestimmung von Messungen an Selen-Probekörpern der Größenordnung $1 \cdot 10^{-5}$ cm bis $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm führt zu dem Ergebnis, daß die Ölwerte zufolge ihrer größeren Radien einen etwas größeren Grad an Sicherheit besitzen.

§ 1. Einleitung. Als es gelungen war*, ein und dieselben Probekörper bei verschiedenen Gasdrucken zu beobachten, war es möglich geworden, aus den Zusammenhängen zwischen Fall- und Steiggeschwindigkeiten und mittleren freien Weglängen (verkehrt proportional den jeweiligen Gasdrucken) das Widerstandsgesetz der einzelnen den Messungen unterworfenen Substanzen zu ermitteln.

Seither ist diese Evakuierungsmethode im hiesigen Institut sehr ausgebildet worden und es wurde eine ganze Anzahl von Materialien fester und flüssiger Konstitution verschiedener Radienbereiche der Einzelbeobachtung nach ihr unterworfen und die Widerstandsgesetze für diese Materialien und mit ihrer Hilfe die Radien und Ladungen ermittelt**. Die untersuchten Teilchen hatten Radien von $0{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm bis $11{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm, und es ergaben sich mit Ausnahme der größten Probekörper — es waren dies Öl-Probekörper in der Größenordung $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm bis $11{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm — Unterschreitungen des Elementarquantums bis $1{,}04 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. bei

* E. Meyer und W. Gerlach, Elster und Geitel-Festschrift, S. 196, 1915.

** J. Parankiewicz, Phys. ZS. **19**, 280, 1918; F. Ehrenhaft u. D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys., **63**, 773, 1920; J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925; F. Ehrenhaft und E. Wasser, ebenda **37**, 820, 1926; H. Trebitsch, ebenda **39**, 607, 1926; M. Reiss, ebenda **39**, 623, 1926.

Gold. Mit Rücksicht auf die sehr vervollkommnete Beobachtungsmethode und die Möglichkeit, die Ergebnisse jederzeit zu reproduzieren, war dieser Tatbestand aus den Untersuchungen mit einiger Schlüssigkeit hervorgegangen. Es erschien aber auch notwendig, die Frage zu beantworten, ob und inwieweit Beobachtungsfehler, die der Methode anhaften könnten, die Ergebnisse fälschen bzw. die Genauigkeit der letzteren ungenügend sei.

Diese Erkenntnis führte zur mathematisch-kritischen Betrachtung der Messungsergebnisse. Es wurde zum erstenmal von E. Wasser* eine genaue Fehlerbestimmung der Methode zur experimentellen Ermittlung des Widerstandsgesetzes entwickelt und für Messungen an Selenteilchen der Radiengrößen $1 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-5}$ cm angewendet, also an Teilchen jener Größenordnung, für welche, wie dies ja auch bei den Selenteilchen der Fall war, Ladungsunterschreitungen auftreten. Dabei ergab sich, „daß die größeren Unterschreitungen der Elektronenladung weder durch zu kleine Genauigkeit der Beobachtungen noch durch die verschiedene Art der zur Ausgleichung benutzten Widerstandsformeln erklärt werden kann".

Es erschien zweckmäßig, auch ein Bild der Fehlergrößen jenes Materials und jener Größenordnung zu gewinnen, wo sich keine Ladungsunterschreitungen ergeben hatten. Es werden daher im folgenden die Messungsergebnisse J. Mattauchs an Öl-Probekörpern der Radiengrößen $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ bis $11{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm, welche die größten bisher gemessenen Partikeln darstellen, untersucht. Ein Teil von ihnen war schon einmal Gegenstand einer Untersuchung über das Widerstandsgesetz, welche J. Mattauch** im Jahre 1924 anstellte. Es ergaben sich dabei Elektronenwerte. Ein erweiterter Teil der Messungsergebnisse wurde nun neuerdings herangezogen und an ihm eine Ausgleichsrechnung und Fehlerbestimmung nach der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt.

§ 2. Die Widerstandsgesetze. Die aus der Theorie der reibenden Flüssigkeiten bekannte Stokessche Formel für die Beweglichkeit:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}, \tag{1}$$

in der μ der Koeffizient der inneren Reibung und a der Radius des einzelnen Teilchens ist, wurde von Cunningham für die Bewegung in Gasen erweitert.

Schon E. Wasser hat in seiner Arbeit eine kurze Behandlung der Gültigkeitsgrenzen des theoretisch abgeleiteten Widerstandsgesetzes vor-

* E. Wasser, ZS. f. Phys. **45**, 561, 1927.
** J. Mattauch, ebenda **32**, 429, 1925.

genommen und sich auf mehrere theoretische Arbeiten über die Stokes-Cunninghamsche Beziehung kleiner in Gasen bewegter Kugeln bezogen*.

Sowohl aus der kinetischen Gastheorie als auch unter Zugrundelegung der hydrodynamischen Grundgleichungen gelang es, für die beiden Grenzfälle $a \ll l$ und $a \gg l$ (der Radius a der Kugel ist klein bzw. groß gegenüber der mittleren freien Weglänge l des Gases) Beziehungen zu finden, und zwar ergibt sich für den ersten Fall $a \ll l$ für die Beweglichkeit B der bereits von Langevin** und dann von Cunningham*** angegebene Ausdruck

$$B = \frac{(A + D)\,l}{6\,\pi\,\mu\,a^2}, \tag{2}$$

wobei sich für $A + D$ je nach den Annahmen über die Wechselwirkung der Gasmoleküle mit den Teilchen verschiedene Werte ergaben. Epstein**** errechnete dafür die Grenzen 1,091 und 1,57.

Im andern Grenzfall $a \gg l$ gilt die Cunninghamsche Beziehung

$$B = \frac{1}{6\,\pi\,\mu\,a}\left(1 + A\,\frac{l}{a}\right), \tag{3}$$

welche die Stokessche Formel korrigiert, indem sie den Einfluß des Gleitens des Gases an der Oberfläche der Kugeln berücksichtigt. A ist der Proportionalitätsfaktor im Gleitungskoeffizienten $\gamma = A\,.\,l$ und beträgt bei zutreffenden Voraussetzungen ungefähr 0,8. Da man es in der Praxis immer mit Verhältnissen $\frac{l}{a} \sim 1$ zu tun hat, wofür eine strenge theoretische Ableitung des Widerstandsgesetzes fehlt, trifft man die wohl gerechtfertigte Annahme eines stetigen und monotonen Überganges der Grenzfälle ineinander. Die Grenzen der Konstanten A werden danach mit 0,8 und 1,5 festgesetzt.

Ein alle drei Fälle umfassendes exponentielles Widerstandsgesetz ist das von M. Knudsen und S. Weber† durch Schwingungsversuche großer Glaskugeln im Gas empirisch gefundene, welches die Beweglichkeit in folgender Form ausdrückt:

$$B = \frac{1}{6\,\pi\,\mu\,a}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + D\,.\,e^{-c\,\frac{a}{l}}\right)\right]. \tag{4}$$

---

* P. Lenard, Ann. d. Phys. **60**, 329, 1919; **61**, 665, 1920; P. S. Epstein, Phys. Rev. (2) **22**, 1, 1923; Th. Sexl, Ann. d. Phys. **81**, 855, 1926.

** P. Langevin, Ann. chim. phys. **5**, 245, 1905.

*** F. Cunningham, Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 357, 1910.

**** P. S. Epstein, Phys. Rev. **23**, 710, 1924.

† M. Knudsen und S. Weber, Ann. d. Phys. **36**, 981, 1911.

Diese Formel geht für die beiden Grenzfälle $\frac{l}{a} > 1$ und $\frac{l}{a} < 1$ in die Gleichungen (2) und (3) über. Für die Anwendbarkeit dieser Beziehung spricht auch die Tatsache, daß die Kugeln, obwohl deren Radien von makroskopischer Größe waren, bei sehr niedrigem Druck in Schwingungen gebracht wurden und so ein Verhältnis $\frac{l}{a} \sim 2$ erreicht wurde, welches in dem Bereiche jener Quotienten $\frac{l}{a}$ liegt, welche mit Rücksicht auf gute Beobachtungsmöglichkeit auch bei den hier in Rede stehenden Messungen üblich sind.

Die folgende Arbeit gliedert sich im wesentlichen in drei Teile. Sie bringt zuerst eine Angleichung der Messungsergebnisse an das lineare Gesetz (3), wie dies bisher meistens der Fall war. Dabei werden auch die Fehler dieses Ausgleiches errechnet werden. Im zweiten Teil der Arbeit wird ein Teil der Messungsergebnisse an das exponentielle Gesetz von Knudsen und Weber (4) angeglichen und ebenfalls die dadurch bedingten Fehler ermittelt. Schließlich folgt am Schluß eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der Ausgleichsrechnung und Fehlerbestimmung der vorliegenden Untersuchung an Öl-Probekörpern mit den Ergebnissen der Arbeit E. Wassers an den Selen-Probekörpern*. Es wird übrigens aus Gründen der Anschaulichkeit schon innerhalb der Arbeit dieser Vergleich durchgeführt.

§ 3. Die Messungen an Ölteilchen. Als Grundlage vorliegender Arbeit dienten die von der Leitung des III. Physikalischen Institutes zur Verfügung gestellten Messungsprotokolle von Messungen an Ölteilchen, welche J. Mattauch im Jahre 1924 zur Ermittlung des Widerstandsgesetzes durchführte**. Es handelt sich um Öl, dessen spezifisches Gewicht bei einem Teil der Probekörper (mit römischen Ziffern bezeichnet) $\sigma_1 = 0{,}9305$, bei dem andern $\sigma_2 = 0{,}9275$ beträgt. Die Messungen erfolgten in einem Schliffkondensator, der genaue Gang der Versuche wurde in der Abhandlung von J. Mattauch eingehend beschrieben.

In seiner Arbeit hat J. Mattauch aus seinen Messungen 21 Probekörper herangezogen; in vorliegender wurden 27 Probekörper benutzt, das bisher reichste Material einer Substanz, und es können aus diesem Grunde die aus der Fehlerrechnung hervorgehenden Fehler als für diese

* E. Wasser, ZS. f. Phys. **45**, 561, 1927.
** J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.

Größenordnung charakteristisch angesehen werden. J. Mattauch behauptet in seiner Arbeit, daß „Fehlergrenzen nicht angegeben werden können, da insbesondere der Grad der Genauigkeit für den Wert der inneren Reibung von Stickstoff nicht bekannt ist". Diesen Einwand gegen eine Fehlerbestimmung hat schon E. Wasser in seiner Entwicklung derselben entkräftet, indem er auf den vernachlässigbaren Einfluß der Unsicherheit im Werte des Reibungskoeffizienten für Stickstoff auf den Mittelwert hinwies, eine Unsicherheit, die höchstens 1% betragen kann und deren aus ihr entspringender Fehler im Vergleich mit den andern ziemlich gering ist und für den Mittelwert nur mit dem $\frac{1}{\sqrt{n}}$-ten Teil in Rechnung zu stellen ist. Die Berechtigung und Möglichkeit einer Fehlerbestimmung der Evakuierungsmethode wurde somit schon einwandfrei nachgewiesen.

Die Messungen gehen in der bekannten Weise vor sich, daß ein und dieselben Probekörper, hier Ölteilchen, im Ehrenhaftschen Kondensator frei fallend und hierauf im bekannten elektrischen Feld von der Feldstärke E steigend senkrecht zur Beleuchtungsrichtung beobachtet und deren Fall- bzw. Steiggeschwindigkeiten gemessen werden; und zwar finden die Messungen zuerst beim Atmosphärendruck, dann nacheinander bei mehreren Unterdrucken (also bei verschiedenen mittleren freien Weglängen) und zuletzt nach dem Einleiten des Gases in den Kondensator wieder beim Atmosphärenpunkt, dem sogenannten „Rückkehrpunkt" statt.

Die Massenkonstanz ist aus der Übereinstimmung der Fallgeschwindigkeiten beim Atmosphärenpunkt und beim Rückkehrpunkt zu erkennen, sowie an dem Konstantbleiben der sogenannten Schwebespannung.

Um den Einfluß der kleinen Strömungen, welche bei den niederen Drucken auftreten und Fall- und Steiggeschwindigkeiten fälschen, aus der Rechnung zu eliminieren, wird die Summe der beiden in die Berechnung eingeführt. Es ergibt sich so der Ausdruck $\frac{v_f + v_s}{E} = u$, mit dem vorteilhafterweise die Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Druck ausgedrückt werden kann.

Die oben erwähnte Schwebespannung E^*, welche sich aus der Beziehung $E^* = \frac{v_f}{v_f + v_s} E$ errechnet, ist jene Spannung, welche dem Gewicht der Partikel das Gleichgewicht hält. Sie ist, wie aus der Beziehung $E^* = \frac{mg}{e}$ hervorgeht, bei konstanter Ladung der Masse direkt proportional und somit ein Mittel, ihre Konstanz zu erkennen.

Die Ergebnisse der Messungen wurden nun nach dem Verfahren* ausgewertet, welches es ermöglicht, die Beziehung für die Beweglichkeit rein empirisch ohne jede Relation und Voraussetzung über Existenz und Nichtexistenz des Elementarquantums der Elektrizität zu finden. Dieses Verfahren, dessen Möglichkeit F. Ehrenhaft am Naturforschertag in Jena** auseinandersetzte, ist inzwischen an verschiedenen Probekörpern angewendet worden und hat die ihm anhaftenden Voraussetzungen — 1. Kugelgestalt, 2. molare Dichte des Teilchens — als berechtigt erwiesen. Es wurde von J. Mattauch in seiner Arbeit zur Ermittlung des Widerstandsgesetzes an den Öltröpfchen*** verwendet.

§ 4. Der Ausgleich nach dem linearen Widerstandsgesetz. Die Geschwindigkeit kleiner Kugeln im widerstehenden Mittel ist der wirkenden Kraft proportional. Es gelten also für die beiden Fälle des Fallens und Steigens die Beziehungen

$$v_f = B \cdot mg, \tag{5}$$

$$v_s = B\,(eE - mg). \tag{6}$$

Dabei ist m die Masse, e die Ladung der Partikel, E die Spannung in elst. Einh. und g die Erdbeschleunigung.

Der Proportionalitätsfaktor B, die Beweglichkeit, wird durch das Stokes-Cunninghamsche Gesetz (3)

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left(1 + A\frac{l}{a}\right)$$

ausgedrückt.

Durch Addition von (5) und (6) und Division durch E erhält man den schon vorher erwähnten Wert

$$\frac{v_f + v_s}{E} = u = eB, \tag{7}$$

mit dem aus den früher erwähnten Gründen gerechnet wird.

Nach Einsetzen von (3) in die Gleichung (7) und Berücksichtigung der Beziehungen

$$mg = \tfrac{4}{3}a^3\pi\sigma g, \tag{8}$$

welche die Voraussetzung der Kugelgestalt darstellt, und

$$e = \frac{mg}{E^*}$$

---

* F. Ehrenhaft, ZS. f. Phys. **37**, 820, 1926.
** F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **22**, 617, 1921.
*** J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.

erhält man die lineare Norm der Abhängigkeit der Geschwindigkeit u von den mittleren freien Weglängen l.

$$u = \frac{2}{9}\frac{g\sigma}{E^*\mu}a^2\left(1 + A\frac{l}{a}\right). \tag{9}$$

Man erhält somit aus den Messungen als Resultate die zusammengehörigen Wertepaare u und l. Die Fig. 1, 2, 3 zeigen für je neun Probekörper diese gemessenen Punkte, wobei auf der Ordinate die u-Werte, auf der Abszisse die l-Werte aufgetragen sind. Für die erste Näherung wird angenommen, daß die u, l-Punkte jedes einzelnen Probekörpers auf einer Geraden liegen; das entspricht eben jener linearen Beziehung, wie sie durch Anwendung des Cunninghamschen Ausdrucks für die Beweglichkeit (3) zustande kam und in Gleichung (9) ihren analytischen Ausdruck fand.

Fig. 4 bringt die u, l-Kurven (Ausgleichsgeraden) aller 27 Probekörper auf ein Diagramm. Dabei zeigen sich mehrfache Durchkreuzungen von Geraden. Unter den sechs Probekörpern, die Mattauch in seiner Arbeit† nicht benutzt hat, weisen vier solche Schnitte auf. Die Kurve 118, welche sich mit 120 schneidet, fehlt in Fig. 2 der späteren Arbeit J. Mattauchs†† überhaupt, und die Durchkreuzung von 122 mit XXV ist darin nicht ersichtlich. Letzteres wahrscheinlich infolge der Darstellung auf logarithmischen Maßstab, welche das Sichtbarwerden von Schnitten verhindert, worauf schon F. Ehrenhaft††† hingewiesen hat.

In dieser letztangeführten Arbeit J. Mattauchs wurde aus der Tatsache einer einparametrigen Kurvenschar das Vorhandensein einer gemeinsamen Grundladung geschlossen. Hätte aber Mattauch in seiner Ölarbeit, deren Ergebnisse er auch in die zitierte Abhandlung einbezog, die u, l-Kurven sämtlicher gemessener Probekörper, wie dies in vorliegender Arbeit geschieht, ermittelt und seinen Erörterungen zugrunde gelegt, so hätten die auftretenden Schnitte seine Argumentation unmöglich gemacht. Auf die Unzulässigkeit seines Schlusses haben aber schon H. Trebitsch†††† und M. Reiss§ hingewiesen, indem sie die theoretischen Gründe auseinandersetzten, weshalb ein Nichtauftreten von Schnitten kein eindeutiges Zeichen dafür ist, daß es keine Ladungsunterschiede gäbe.

---

† J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.
†† J. Mattauch, ebenda **37**, 803, 1926.
††† F. Ehrenhaft, ebenda **37**, 816, 1926.
†††† H. Trebitsch, ebenda **39**, 607. 1926.
§ M. Reiss, ebenda **39**, 631, 1926.

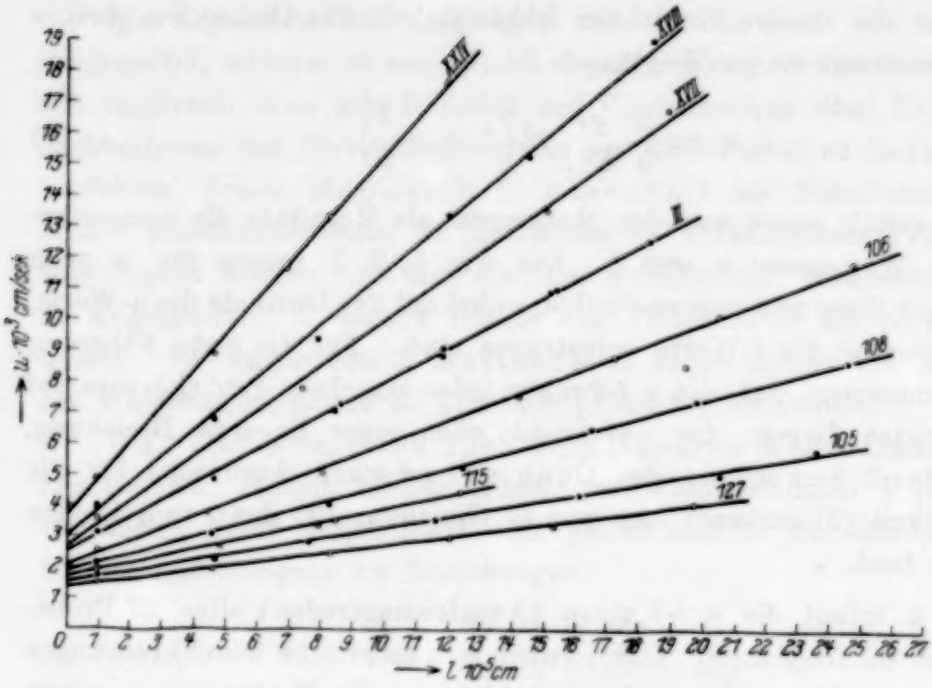


Fig. 1.

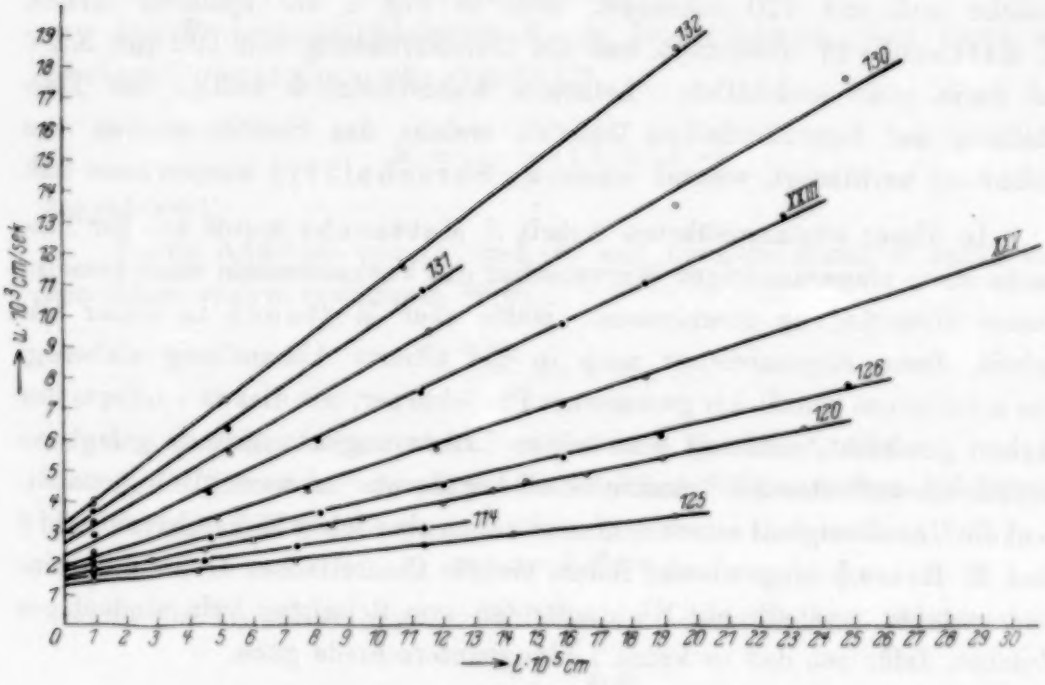


Fig. 2.

Die Fig. 4 könnte die Meinung nahelegen, daß man es nicht mit einer einparametrigen Kurvenschar zu tun hat. Doch sieht man aus ihr,

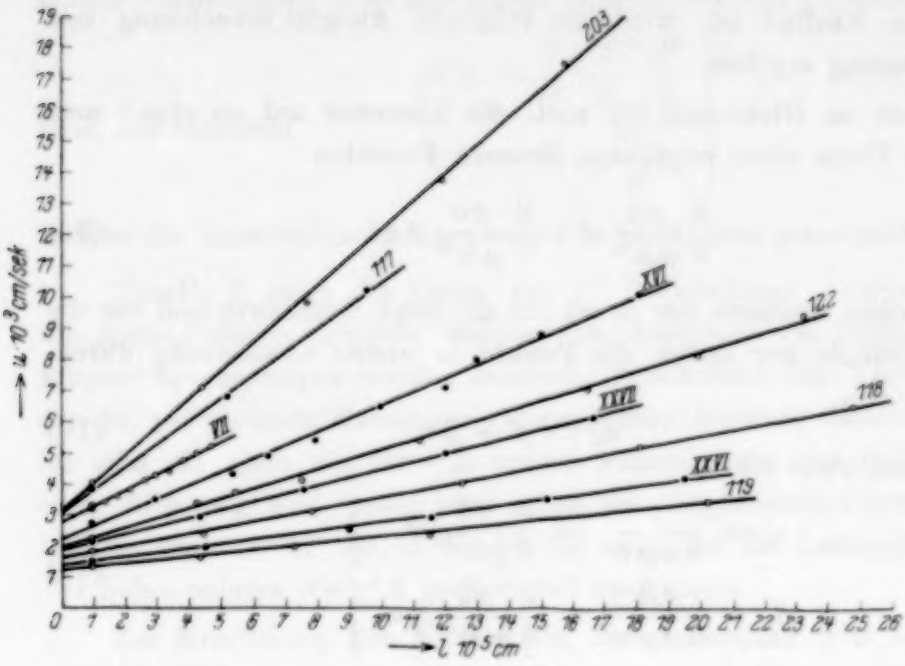


Fig. 3.

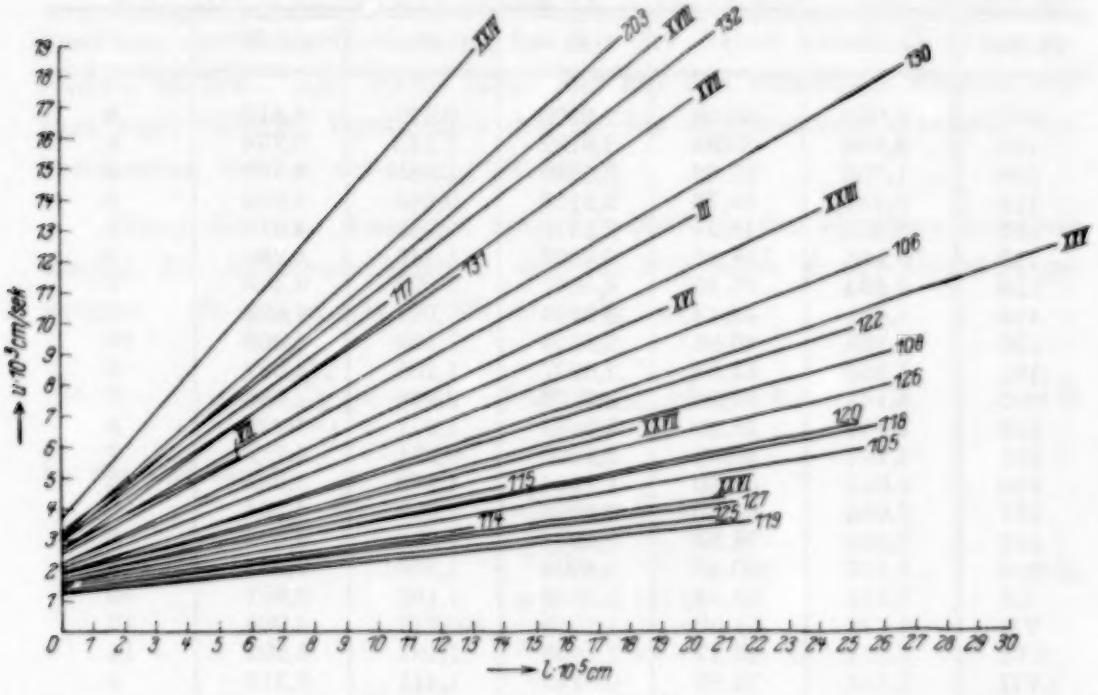


Fig. 4.

daß die Schnitte verhältnismäßig schwache sind. Sie dürften also wahrscheinlich teils auf kleine Strukturunterschiede, teils auf Fehlerüber-

deckungen zurückzuführen sein. Inwieweit eine dieser letztangenommenen Ursachen von Einfluß ist, wird die folgende Ausgleichsrechnung und Fehlerbestimmung ergeben.

Löst man in Gleichung (9) noch die Klammer auf, so erhält man die deutliche Form einer expliziten linearen Funktion

$$u = \frac{2}{9}\frac{g\sigma}{\mu E^*}a^2 + \frac{2}{9}\frac{g\sigma}{\mu E^*}A\,a\,l. \tag{9a}$$

Es ist ohne weiteres der Wert für die freie Konstante und für die Richtungskonstante der durch die Punkte in erster Annäherung durchgelegten Geraden

$$u_i = \alpha + \beta\, l_i \tag{10}$$

zu ersehen, und zwar ist

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{e}{6\pi\mu a} = \frac{2}{9}\frac{g\sigma}{\mu E^*}a^2, \\ \beta &= \frac{eA}{6\pi\mu a^2} = \frac{2}{9}\frac{g\sigma}{\mu E^*}A\,a. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Tabelle 1.

Pk.-Nr.	$\alpha \cdot 10^3$	β	$\bar{E}^*$	$A^2\sigma$	$e/A \cdot 10^{10}$	n
105	3,057	35,08	2,9900	0,972	4,418	9
106	2,096	38,84	2,0187	1,173	3,754	8
108	1,856	27,62	3,0886	1,025	4,137	9
114	2,941	29,76	3,5113	0,853	4,822	4
115	3,434	43,34	2,1322	0,941	4,514	4
117	6,185	148,10	0,4003	1,146	4,285	3
118	3,264	39,45	2,6691	1,028	4,478	7
119	4,961	43,48	3,0044	0,924	4,695	7
120	3,165	40,86	2,6514	1,130	4,066	13
122	1,958	31,56	2,6907	1,105	4,032	8
125	5,141	47,08	2,7168	0,946	4,656	7
126	1,744	23,90	4,0495	1,071	4,222	8
127	4,147	40,32	2,9500	0,934	4,712	7
130	2,642	58,90	1,1114	1,178	3,933	6
131	2,933	68,56	0,8463	1,095	4,164	3
132	3,228	78,50	0,6904	1,064	4,403	5
203	3,116	90,40	0,6504	1,378	3,563	6
III	2,529	54,54	1,2549	1,192	3,891	10
VII	2,778	51,60	1,1345	0,877	4,964	12
XVI	2,224	43,17	1,7458	1,181	3,802	11
XVII	2,656	72,85	0,8745	1,411	3,212	4
XVIII	2,977	85,39	0,6737	1,332	3,444	7
XXIII	2,210	47,92	1,4672	1,231	3,381	7
XXIV	3,678	115,43	0,3756	1,098	3,889	4
XXV	1,880	33,84	2,6105	1,283	3,467	8
XXVI	2,746	28,59	3,9426	0,948	4,374	7
XXVII	1,900	25,88	3,0543	0,870	4,626	6

Durch Umrechnung folgt aus diesen Ausdrücken das Produkt

$$A^2\sigma = \frac{9}{2}\frac{\mu E^*}{g}\frac{\beta^2}{\alpha}$$

bzw. der Quotient

$$e/A = 6\pi\mu\frac{\alpha^2}{\beta}, \qquad (12)$$

welche die unmittelbaren Resultate der Evakuierungsmethode darstellen.

Tabelle 1 zeigt die Daten der 27 Probekörper. Darin bedeutet n die Anzahl der u, l-Punkte, welche zum Ausgleich des jeweiligen Probekörpers herangezogen werden konnten, physikalisch die Anzahl der Gasdrucke, bei welchen Messungen vorgenommen wurden. Sowohl die Werte für $A^2\sigma$ als auch die für e/A zeigen keinen ausgesprochenen Gang in einer Richtung und lassen jetzt schon die Möglichkeit einer Mittelwertbildung sowohl für die A-Werte als auch für die Ladungen vermuten. Bei Selen zeigten die e/A größere Schwankungen.

Zur Ermittlung der Mittelwerte der Ausdrücke $A^2\sigma$ und e/A wird nun eine Fehlerbestimmung der einzelnen Beobachtungen durchgeführt.

§ 5. Die Fehler des linearen Ausgleichs. Die genaue Behandlung der Fehlerbestimmung kann in der Arbeit von E. Wasser gefunden werden. Aus dieser möge hier nur das wiederholt werden, was zum unmittelbaren Verständnis der in den angewendeten Formeln vorkommenden Größen notwendig ist.

Durch linearen Ausgleich nach der Methode der kleinsten Quadrate werden die Achsenabschnitte α und die Neigungen β der Geraden gewonnen. Sie gehen aus der Minimumsbedingung

$$\sum_{i=1}^{n}(u_i - \alpha - \beta l_i)^2 = \sum_{i=1}^{n} r_i^2 = \text{Min.} \qquad (13)$$

hervor und lauten

$$\alpha = \frac{[u][ll] - [l][ul]}{n[ll] - [l][l]}, \qquad \beta = \frac{n[ul] - [u][l]}{n[ll] - [l][l]}\ \dagger. \qquad (14)$$

Setzt man diese Koeffizienten in die Bedingungsgleichungen (10) ein, so erhält man die Restglieder

$$r_i = u_i - \alpha - \beta l_i, \qquad (15)$$

† Die eckigen Klammern ersetzen das Summenzeichen.

welche die Abweichungen der beobachteten u-Werte von der Geradlinigkeit darstellen.

Der mittlere Fehler der Abweichungen für jede Beobachtungskurve ist

$$m = \sqrt{\frac{[r\,r]}{n-k}}. \tag{16}$$

Dabei ist n die Anzahl der Beobachtungen, also der Punkte pro Kurve, k die Anzahl der Unbekannten (in diesem Falle zwei), $n-k$ daher die Anzahl der überschüssigen Beobachtungen.

Für die Gewichte von α und β liefert die Ausgleichsrechnung die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} p_\alpha &= \frac{n\,[ll]-[l]\,[l]}{[ll]}, \\ p_\beta &= \frac{n\,[ll]-[l]\,[l]}{n}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Die mittleren Fehler in α und β sind dann

$$\left.\begin{aligned} m_\alpha &= \frac{m}{\sqrt{p_\alpha}}, \\ m_\beta &= \frac{m}{\sqrt{p_\beta}}, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

derjenige der Schwebespannung E^*

$$m_{\overline{E^*}} = \sqrt{\frac{\Sigma\,(\overline{E^*}-E_i^*)^2}{n\,(n-1)}},$$

worin $\overline{E^*}$ der algebraische Mittelwert der E^* ist.

Wie sich durch Betrachtung der Gleichungen (12) ergibt, sind $A^2\sigma$ und e/A Funktionen mehrerer Beobachtungswerte, also

$$\left.\begin{aligned} A^2\sigma &= F(\alpha, \beta, E^*), \\ e/E &= F'(\alpha, \beta). \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Dafür gilt das Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz und es ergeben sich als die mittleren Fehler dieser Größen

$$\left.\begin{aligned} m_{A^2\sigma} &= A^2\sigma\,\sqrt{\left(\frac{m_\alpha}{\alpha}\right)^2+\left(\frac{2\,m_\beta}{\beta}\right)^2+\left(\frac{m_{\overline{E^*}}}{\overline{E^*}}\right)^2}, \\ m_{e/A} &= e/A\,\sqrt{\left(\frac{2\,m_\alpha}{\alpha}\right)^2+\left(\frac{m_\beta}{\beta}\right)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Die Tabelle 2 bringt eine Zusammenstellung aller mittleren Fehler, sowohl der numerischen Größen als auch ihrer perzentuellen Werte. Aus den Beziehungen (20) sind die Einflüsse der Fehler m_α, m_β und $m_{\overline{E^2}}$ auf die mittleren Fehler $m_{A^2\sigma}$ und $m_{e/A}$ ersichtlich.

Die durchschnittlichen mittleren Fehler für $A^2\sigma$ und e/A betragen $m_{A^2\sigma} = 6{,}05\,\%$ bzw. $m_{e/A} = 7{,}75\,\%$, sind also für beide Resultate der Evakuierungsmethode nicht sehr verschieden voneinander.

Im Vergleich mit den Selenergebnissen zeigt sich folgendes: während der mittlere Fehler für $A^2\sigma$ bei den Ölpartikeln (6,05 %) sich nicht viel von dem der Selenpartikeln (7,3 %) unterscheidet, erweist sich die Genauigkeit der e/A-Werte der Ölpartikel (durchschnittlicher mittlerer Fehler 7,75 %) gegenüber jener der Selenteilchen (durchschnittlicher mittlerer Fehler 11,3 %) als erheblich größer.

Tabelle 2.

Pk-Nr.	$\pm m_\alpha$	$\pm m_\alpha$ %	$\pm m_\beta$	$\pm m_\beta$ %	$\pm m_{\overline{E^2}}$	$\pm m_{\overline{E^2}}$ %	$\pm m_{A^2\sigma}$	$\pm m_{A^2\sigma}$ %	$\pm m_{e/A}$	$\pm m_{e/A}$ %
105	0,089	2,93	0,70	2,82	0,0202	0,67	0,062	6,41	0,287	6,51
106	0,070	3,35	0,49	1,26	0,0214	1,06	0,050	4,33	0,256	6,81
108	0,041	2,23	0,27	0,98	0,0375	1,21	0,033	3,21	0,189	4,57
114	0,060	2,05	0,84	2,83	0,0578	1,64	0,051	6,05	0,241	4,99
115	0,139	4,06	1,76	4,07	0,0148	0,69	0,086	9,14	0,410	9,09
117	0,313	5,07	4,97	3,35	0,0213	5,32	0,114	9,95	0,458	10,69
118	0,063	1,94	0,48	1,23	0,0371	1,38	0,035	3,43	0,182	4,08
119	0,118	2,39	1,06	2,45	0,0358	1,19	0,051	5,58	0,252	5,37
120	0,063	2,00	0,51	1,26	0,0196	0,73	0,037	3,31	0,171	4,21
122	0,077	3,97	0,58	1,84	0,0260	0,96	0,060	5,51	0,328	8,15
125	0,065	1,27	0,62	1,32	0,0245	0,90	0,029	3,07	0,133	2,87
126	0,052	2,99	0,38	1,61	0,0484	1,19	0,048	4,56	0,261	6,19
127	0,118	2,86	1,07	2,65	0,0234	0,79	0,056	6,03	0,297	6,31
130	0,213	8,07	1,53	2,60	0,0198	1,78	0,115	9,77	0,643	16,35
131	0,113	3,85	1,55	2,26	0,0419	4,95	0,084	7,74	0,334	8,03
132	0,095	2,97	0,93	1,19	0,0200	2,89	0,050	4,78	0,266	6,05
203	0,123	3,96	1,01	1,11	0,0234	3,59	0,079	5,80	0,285	8,01
III	0,069	2,74	0,61	1,13	0,0666	5,30	0,068	5,77	0,218	5,60
VII	0,030	1,10	1,09	2,11	0,0162	1,42	0,040	4,59	0,151	3,05
XVI	0,090	4,07	0,90	2,09	0,0141	0,80	0,069	5,89	0,320	8,42
XVII	0,342	12,90	2,70	3,70	0,0180	2,06	0,212	15,02	0,837	26,08
XVIII	0,171	5,77	1,62	1,89	0,0179	2,65	0,098	7,40	0,402	11,69
XXIII	0,110	4,99	0,80	1,67	0,0211	1,43	0,076	6,17	0,342	10,12
XXIV	0,171	4,66	2,23	1,93	0,0036	0,95	0,067	6,13	0,370	9,52
XXV	0,087	4,63	0,57	1,69	0,0237	0,90	0,074	5,81	0,326	9,42
XXVI	0,064	2,33	0,58	2,04	0,0228	0,57	0,044	4,73	0,223	5,10
XXVII	0,019	1,02	0,21	0,82	0,0779	2,55	0,027	3,20	0,102	2,21
Durchschnittl. mittl. Fehler . .		3,71		1,99		1,83		6,05		7,75

Für die Mittelwerte der $A^2\sigma$ und e/A sind die Gewichte der Einzelbeobachtungen zu berücksichtigen. Es gelten dann die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \overline{A^2\sigma} &= \frac{[p\,.\,A^2\sigma]}{[p]}, \\ \overline{e/A} &= \frac{[p'\,.\,e/A]}{p'}. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Die Gewichte der $A^2\sigma$ nnd e/A lassen sich vorteilhafterweise aus der Beziehung

$$m_0 : m_i = \sqrt{p_i} : \sqrt{p_0} \tag{22}$$

bestimmen, worin m_0 der mittlere Fehler der Gewichtseinheit ist; dazu kann irgend ein Probekörper herangezogen werden. Hier wurde XXIII benutzt, dessen Gewicht somit gleich 1 gesetzt wird.

Auf Grund der Gleichungen (21) erhält man die Mittelwerte

$$\overline{A^2\sigma} = 1{,}015, \quad \overline{e/A} = 4{,}371\,.\,10^{-10}.$$

Die Fehler dieser Mittelwerte werden aus den mittleren Fehlern der einzelnen Beobachtungen nach der Formel

$$\frac{1}{M^2} = \frac{1}{m_1^2} + \frac{1}{m_2^2} + \cdots \frac{1}{m_n^2} = \frac{1}{[m\,m]} \tag{23}$$

berechnet, es ergaben sich als Fehler für den Mittelwert von $A^2\sigma$ 0,93 %, von e/A 1,02 %, auch hier demnach geringere Fehler als bei den Selenmessungen, wo die Fehler 1,3 % bzw. 1,8 % betrugen.

Als Resultat der Messungen an den 27 Ölteilchen ergaben sich somit unmittelbar aus dem Evakuierungsverfahren die Werte der mittleren $\overline{A^2\sigma}$ und $\overline{e/A}$:

$$\overline{A^2\sigma} = 1{,}015 \pm 0{,}009, \quad \overline{e/A} = (4{,}371 \pm 0{,}044)\,.\,10^{-10}.$$

Die tatsächlichen Schwankungen der einzelnen $A^2\sigma$ und e/A um die errechneten Mittelwerte sind in Tabelle 3 unter $\Delta_{A^2\sigma}$ bzw. $\Delta_{e/A}$ angegeben. Es sollen nun auch die Fehler der Mittelwerte von $A^2\sigma$ und e/A auf Grund der Schwankungen ermittelt werden.

Die mittlere Abweichung der Gewichtseinheit ergibt nach den Formeln

$$\left.\begin{aligned} \Delta^0_{A^2\sigma} &= \sqrt{\frac{[p\,.\,\Delta_{A^2\sigma}\,\Delta_{A^2\sigma}]}{n-1}} \\ \Delta^0_{e/A} &= \sqrt{\frac{[p'\,.\,\Delta_{e/A}\,\Delta_{e/A}]}{n-1}} \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Tabelle 3.

Pk-Nr.	p	p'	$\Delta_{A^2\,o}$	$p \cdot \Delta_{A^2\,o}$	$\Delta_{e/A}$	$p' \cdot \Delta_{e/A}$	$\Delta_{A^2\,o}$	$\Delta'_{A^2\,o}$ %	$\Delta'_{e/A}$	$\Delta'_{e/A}$ %
105	1,562	1,419	0,043	0,064	— 0,047	— 0,066	0,156	14,84	0,530	12,12
106	2,310	1,784	— 0,158	— 0,364	0,617	1,100	0,125	11,89	0,474	10,84
108	5,303	3,274	— 0,010	— 0,053	0,234	0,766	0,083	7,89	0,350	8,00
114	2,220	2,013	0,162	0,359	— 0,451	— 0,907	0,128	12,17	0,444	10,15
115	0,780	0,695	0,074	0,057	— 0,143	— 0,099	0,217	20,64	0,760	17,38
117	0,444	0,557	— 0,131	— 0,058	0,086	0,047	0,289	27,49	0,852	19,49
118	4,714	3,531	— 0,013	— 0,061	— 0,107	— 0,377	0,088	8,37	0,335	7,66
119	2,220	1,841	0,091	0,202	— 0,324	— 0,596	0,128	12,17	0,463	10,59
120	4,218	4,000	— 0,115	— 0,485	0,305	1,220	0,093	8,84	0,315	7,20
122	1,604	1,087	— 0,090	— 0,144	0,339	0,368	0,151	14,36	0,606	13,86
125	6,867	6,612	0,069	0,473	— 0,285	— 1,884	0,072	6,85	0,245	5,60
126	2,506	1,716	— 0,056	— 0,140	0,149	0,255	0,120	11,41	0,481	11,00
127	1,841	1,325	0,081	0,149	— 0,341	— 0,451	0,141	13,41	0,548	12,53
130	0,436	0,282	— 0,163	— 0,071	0,438	0,123	0,289	27,49	1,190	27,22
131	0,818	1,048	— 0,080	— 0,065	0,207	0,216	0,212	20,17	0,618	14,13
132	2,310	1,653	— 0,049	— 0,113	— 0,032	— 0,052	0,125	11,89	0,492	11,25
203	0,925	1,440	— 0,363	— 0,335	0,808	1,163	0,198	18,83	0,525	12,01
III	1,249	2,461	— 0,177	— 0,221	0,480	1,181	0,172	16,36	0,401	9,17
VII	3,610	5,129	0,138	0,498	— 0,593	— 3,041	0,100	9,51	0,279	6,38
XVI	1,213	1,142	— 0,166	— 0,201	0,569	0,649	0,173	16,46	0,589	13,47
XVII	0,128	0,166	— 0,396	— 0,050	1,159	0,192	0,545	51,85	1,539	35,20
XVIII	0,601	0,723	— 0,317	— 0,190	0,927	0,670	0,248	23,59	0,808	18,48
XXIII	1,000	1,000	— 0,216	— 0,216	0,990	0,990	0,191	18,17	0,631	14,43
XXIV	1,286	0,854	— 0,083	— 0,106	0,482	0,411	0,169	16,07	0,685	15,67
XXV	1,054	1,100	— 0,268	— 0,282	0,904	0,994	0,187	17,79	0,600	13,72
XXVI	2,983	2,351	0,067	0,199	— 0,003	— 0,007	0,111	10,56	0,412	9,42
XXVII	7,923	11,241	0,145	1,148	— 0,255	— 2,866	0,067	6,37	0,188	4,30
Σ	62,065	60,444	—	— 0,006	—	— 0,001	Durchschnittlicher Fehler	16,12	—	13,01

die Werte $\Delta^0_{A^2\sigma} = \pm 0{,}191$ und $\Delta^0_{e/A} = \pm 0{,}631 \cdot 10^{-10}$. Sie sind wesentlich größer als die entsprechenden mittleren Fehler der Gewichtseinheit (des Probekörpers XXIII), welche $m^0_{A^2\sigma} = 0{,}076$ bzw. $m^0_{e/A} = 0{,}342 \cdot 10^{-10}$ betragen.

Analog der Beziehung (22) gilt auch hier

$$\Delta_0 : \Delta'_i = \sqrt{p_i} : \sqrt{p_0}$$

oder, da $p_0 = 1$, so ist

$$\Delta'_i = \frac{\Delta^0}{\sqrt{p_i}}. \tag{25}$$

Darin bedeuten $\Delta^0_{A^2\sigma}$ bzw. $\Delta^0_{e/A}$ die oben errechneten Abweichungen der Gewichtseinheit für $A^2\sigma$ bzw. e/A und p_i die schon früher errechneten Gewichte. Die so ermittelten mittleren Abweichungen sind in Tabelle 3 unter $\Delta'_{A^2\sigma}$ bzw. $\Delta'_{e/A}$ zu ersehen. Die durchschnittlichen Abweichungen betragen für $A^2\sigma$ 16,12 % und für e/A 13,01 %; für die durchschnittlichen Fehler hatten wir erhalten für $A^2\sigma$ 6,05 % und für e/A 7,75 %.

Für die Unsicherheit der Mittelwerte ergibt sich analog der Formel (25)

$$\overline{\Delta'} = \frac{\Delta^0}{\sqrt{[p]}}. \tag{26}$$

Sie ist entsprechend den größeren Abweichungen auch größer als bloß bei Berücksichtigung der Fehler und beträgt 2,3 % für $A^2\sigma$ und 1,86 % für e/A gegenüber den Fehlern der Mittelwerte 0,93 % für $A^2\sigma$ und 1,02 % für e/A.

Die Mittelwerte bei Heranziehung der Schwankungen wären dann

$$\overline{A^2\sigma} = 1{,}015 \pm 0{,}023, \quad \overline{e/A} = (4{,}371 \pm 0{,}081) \cdot 10^{-10}.$$

Auch hier beim Öl kann man wie beim Selen auf Grund der größeren Unsicherheit infolge der Schwankungen auf systematische Abweichungen, die im Material ihre Ursache haben, schließen. Aber sie sind nicht so groß (noch kleiner als bei Selen), daß deshalb nicht die Bedingungen des Widerstandsgesetzes erfüllt wären.

Durfte man auf Grund des geringen Unterschiedes der durchschnittlichen Fehler von $A^2\sigma$ und e/A zumindest keinem der beiden Ausdrücke eine wesentlich größere Genauigkeit zusprechen, so sieht man schon deutlicher, wenn man die durchschnittlichen Schwankungen betrachtet. Diejenigen für e/A sind merklich kleiner als für $A^2\sigma$. Es wird unter diesen Umständen schon jetzt vor der Ermittlung der numerischen Werte der Konstanten, Radien und Ladungen der Schluß nahegelegt, daß zur Unsicherheit der Mittelwerte und zu den in Fig. 4 auftretenden Durch-

kreuzungen der Geraden hauptsächlich die, wenn auch nicht großen, Schwankungen der A-Werte beitragen und daß die Ladungen voneinander nicht sehr verschieden sein werden.

§ 6. Die Werte A, a, e und deren mittlere Fehler. Um aus den unmittelbaren Ergebnissen der Evakuierungsmethode $A^2\sigma$ und e/A die Absolutwerte A, a, e zu ermitteln, ist eine Annahme über eine der Größen A, σ oder e notwendig. Schon in früheren Abhandlungen* dieses Gebietes auseinandergesetzte Gründe legen es nahe, die Dichte σ konstant vorauszusetzen.

Durch Einsetzen des Wertes für die Dichte des hier verwendeten Öles in die Beziehungen (11) und Umformung derselben gelingt es nun leicht, die Konstante A, den Radius des Teilchens a und die Ladung e zu berechnen.

Für ihre Fehler ergeben sich wieder, da es sich um Fehler von Funktionen mehrerer Beobachtungswerte handelt, durch Anwendung des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} m_A &= \frac{A}{2}\sqrt{\left(\frac{m_\alpha}{\alpha}\right)^2+\left(\frac{2\,m_\beta}{\beta}\right)^2+\left(\frac{m_{E^*}}{E^*}\right)^2},\\ m_a &= a\sqrt{\left(\frac{m_A}{A}\right)^2+\left(\frac{m_\beta}{\beta}\right)^2+\left(\frac{m_\alpha}{\alpha}\right)^2},\\ m_e &= e\sqrt{\left(\frac{m_A}{A}\right)^2+\left(\frac{m_\beta}{\beta}\right)^2+\left(\frac{2\,m_\alpha}{\alpha}\right)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

In Tabelle 4 sind die Größen A, a, e sowie ihre mittleren Fehler angegeben. Die durchschnittlichen Werte dieser Fehler betragen von A 3,02 %, von a 5,02 %, von e 8,35 %. Sie sind durchweg geringer als bei den Selenergebnissen, insbesondere der durchschnittliche Fehler von e, der bei Selen 11,83 % betrug. Die e-Werte bewegen sich durchweg ohne große Abweichungen voneinander ganz wenig unter dem Elektronenwerte $4{,}77\,.\,10^{-10}$ elst. Einh., den sie durch den exponentiellen Ausgleich, der die e-Werte etwas erhöht, erreichen. Eine proportionale Abhängigkeit der Ladungen von den Radien ist innerhalb des hier vorliegenden Größenbereiches nicht aufzufinden.

Der Mittelwert der Ladungen e, sowie der Konstanten A errechnet sich analog (21) nach

$$\left.\begin{aligned} \bar{e} &= \frac{[p_e\,.\,e]}{[p_e]}\\ \text{bzw.}\quad \bar{A} &= \frac{[p_A\,.\,A]}{[p_A]}, \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

* Th. Sexl, Wien. Ber. **132**, 139, 1923.

der Fehler des Mittelwertes analog (23). Danach erhält man für die Mittelwerte

$$e = (4{,}537 \pm 0{,}049) \cdot 10^{-10} \text{ elst. Einh.}$$

$$\bar{A} = 1{,}054 \pm 0{,}005.$$

Die obere Grenze des Mittelwertes der Ladung bei Berücksichtigung des Fehlers beträgt somit $4{,}586 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. und kommt also dem Elektronenwert sehr nahe. Der Mittelwert von A stimmt mit den A-Werten der bisher behandelten Materialien sehr gut überein.

Tabelle 4.

Pk-Nr.	A	$\pm m_A$ %	p_A	$a \cdot 10^5$ cm	$\pm m_a$ %	$e \cdot 10^{10}$	$\pm m_e$ %
105	1,023	3,20	0,925	8,921	5,17	4,524	7,25
106	1,124	2,16	2,030	6,071	4,18	4,223	7,15
108	1,051	1,60	3,705	7,065	2,92	4,349	4,84
114	0,959	3,02	1,039	9,483	4,62	4,586	5,82
115	1,007	4,57	0,457	7,985	7,34	4,548	10,16
117	1,111	4,97	0,383	4,643	7,85	4,763	11,77
118	1,052	1,71	3,243	8,710	2,86	4,715	4,41
119	0,998	2,79	1,216	11,393	4,41	4,688	6,05
120	1,103	1,65	3,481	8,548	2,88	4,487	4,51
122	1,091	2,75	1,254	6,774	5,17	4,402	8,60
125	1,009	1,53	4,052	11,029	2,39	4,703	3,24
126	1,074	2,28	1,822	7,843	4,09	4,539	6,60
127	1,003	3,01	1,046	10,321	4,92	4,733	6,98
130	1,127	4,88	0,398	5,057	9,78	4,433	17,06
131	1,086	3,87	0,632	4,649	5,91	4,524	8,91
132	1,071	2,39	1,658	4,405	3,99	4,717	6,51
203	1,218	2,90	1,127	4,201	5,03	4,342	8,50
III	1,131	2,88	1,142	5,248	1,30	4,403	6,29
VII	0,971	2,29	1,806	5,231	3,30	4,822	3,81
XVI	1,126	2,94	1,096	5,806	5,44	4,284	8,90
XVII	1,231	7,51	0,168	4,490	15,37	3,956	27,12
XVIII	1,196	3,70	0,692	4,172	7,11	4,120	12,26
XXIII	1,150	3,08	1,000	5,305	1,92	3,889	10,57
XXIV	1,086	3,06	1,012	3,434	5,90	4,191	10,00
XXV	1,174	2,90	1,127	6,527	5,71	4,072	9,84
XXVI	1,009	2,36	1,703	9,694	3,89	4,416	5,61
XXVII	0,967	1,60	3,705	7,097	2,07	4,473	2,72
Durchschnittlicher Fehler		3,02	—	—	5,02	—	8,35

§ 7. Die Verwendung mehrkonstantiger Gesetze. Bei manchen u, l-Kurven ist eine Krümmung zu bemerken. Um solchen Rechnung zu tragen, ist eine mehrkonstantige Formel anzuwenden.

Ein Ausgleich nach einem quadratischen Gesetz, wie ihn J. Mattauch* und versuchsweise E. Wasser** durchführten, wurde aus den Gründen, auf

* J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.

** E. Wasser, ebenda **45**, 561, 1927.

die schon letzterer hingewiesen hatte, unterlassen. Ein parabolischer Ansatz ist physikalisch nicht gerechtfertigt — die Theorie gibt nur das exponentielle Gesetz von Knudsen und Weber als Rüstzeug — und es stellt sich heraus, daß die Fehler der einzelnen Koeffizienten beim parabolischen Ausgleich größer werden, als sie beim linearen waren.

Einen Ausgleich der u_i/α- und l_i/a-Werte nach dem exponentiellen Widerstandsgesetz auf exakte Weise durchzuführen, würde einen fast nicht zu bewältigenden Rechenaufwand erfordern. Es wurde im folgenden jene einfachere Art der Behandlung des Problems gewählt, welche E. Wasser anläßlich der Selenmessungen entwickelt hat.

§ 8. Der Ausgleich nach der empirischen Formel von Knudsen und Weber. Unter Verwendung der Beweglichkeitsformel (4) von Knudsen und Weber† ergibt sich die Gleichung

$$u = \frac{2}{9}\frac{\sigma g a^2}{\mu E}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + D e^{-c\frac{a}{l}}\right)\right], \tag{29}$$

welche der Krümmung der u, l-Kurven Rechnung trägt.

Der Ausgleich wird in bezug auf die Konstanten A, D, c und den Radius a durchgeführt. Es wird zuerst der Ausdruck für u linear gemacht, indem für die Konstanten und den Radius Näherungswerte eingeführt werden, und zwar verwendet man am besten für die Konstante A und den Radius a jene Werte, welche der lineare Ausgleich lieferte. Für die anderen Konstanten D und c wurden den Knudsen-Weberschen naheliegende Werte benutzt, und zwar $D_0 = 0{,}3$ und $c_0 = 2{,}0$.

Das Problem besteht nun darin, die den Näherungswerten a_0, A_0, D_0, c_0 entsprechenden Verbesserungen α, β, γ, δ zu errechnen, so daß also die an das exponentielle Widerstandsgesetz angeglichenen Werte

$$a = a_0 + \alpha, \quad A = A_0 + \beta, \quad D = D_0 + \gamma, \quad c = c_0 + \delta \tag{30}$$

sind.

Es werden die Fehlergleichungen aufgestellt, diese der Minimumsbedingung — Summe der Fehlerquadrate = Minimum — unterworfen. Daraus ergeben sich die Normalgleichungen, welche die Verbesserungen α, β, γ, δ als die vier Unbekannten enthalten. Sie werden durch Auflösung nach dem Gaußschen Algorithmus†† gefunden. Ebenso werden nach

† M. Knudsen und S. Weber, Ann. d. Phys. **36**, 981, 1911.

†† Siehe F. R. Helmert, Die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate, 3. Aufl., S. 120 ff., 1924.

Auflösung der Gewichtsgleichungen und Ermittlung der Reste f die Fehler m_a, m_A, m_D und m_e gefunden. Sie haben alle analoge Formeln, z. B. ist

$$m_a = \sqrt{\frac{[ff] \cdot Q_{11}}{n-k}}. \tag{31}$$

Dabei ist Q_{11} das reziproke Gewicht der Unbekannten a, n die Anzahl der Beobachtungen, k die der Unbekannten, hier vier, $n-k$ also die Anzahl der überschüssigen Bestimmungsgleichungen.

Der Fehler der Ladungswerte wird erhalten, wenn man in Rücksicht zieht, daß man die Ladung selbst aus der Beziehung

$$e = \frac{mg}{E^*} = \frac{ka^3}{E^*}$$

erhält. Demnach setzt sich der Fehler in e aus den in a und $\overline{E^*}$ zusammen und es gilt nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$m_e = e\sqrt{\left(\frac{3\,m_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{m_{\overline{E^*}}}{\overline{E^*}}\right)^2}. \tag{32}$$

Unter Verwendung dieses Rechenverfahrens wurde der Ausgleich nach dem exponentiellen Gesetz und die Fehlerbestimmung an zehn Probekörpern durchgeführt, wobei die einzelnen Teilchen bei mindestens 8 bis höchstens 13 Gasdrucken ausgemessen wurden. Trotz dieser scheinbar günstigen Voraussetzungen konnten bloß bei drei Teilchen die Beobachtungen gut an ein exponentielles Gesetz angeglichen werden. In den anderen Fällen sind teils die Konstanten c negativ, teils sind die Fehler von c so groß, daß die Krümmung keine eindeutige ist. Dazu ist zu bemerken, daß bei den Probekörpern mit der größeren Anzahl der gemessenen Gasdrucke auch mehrere Punkte auf dem Rückweg zum Rückkehrpunkt gemessen wurden. Durch die dadurch bedingte größere Streuung war in diesen Fällen eine Angleichung an das exponentielle Gesetz nicht möglich. Hätte man bei diesen Probekörpern nur jene Punkte herangezogen, welche durch Messungen bloß in einer Richtung vom Atmosphärenpunkt zu tieferen Drucken gewonnen wurden, so wäre es wahrscheinlich möglich gewesen, mehr als nur drei Probekörper an das exponentielle Gesetz anzugleichen.

Die Ergebnisse des verwendbaren Ausgleichs an drei Probekörpern sind aus Tabelle 5 ersichtlich. Fig. 5 zeigt die an das exponentielle Gesetz angeglichenen u,l-Kurven derselben.

Aus dem Vergleich der Werte für A, a, c mit den entsprechenden Werten für den linearen Ausgleich ersieht man, daß die Konstanten A kleiner

werden, die Radien und damit die Ladungen wachsen. Die letzteren erreichen die Werte 4,770, 4,824, 4,851 . 10^{-10} elst. Einh., also Werte, die deutliche Elektronenwerte darstellen. Ihr Mittelwert mit Berücksichtigung der Gewichte nach Formel (28) und dessen Fehler nach Formel (23) beträgt

$$\bar{e} = (4{,}816 \pm 0{,}087) . 10^{-10} \text{ elst. Einh.}$$

Der Elektronenwert liegt somit innerhalb der Fehlergrenzen.

Die Fehler wurden bei diesen Teilchen durch den exponentiellen Ausgleich bedeutend herabgedrückt. Die durchschnittlichen Fehler betragen in a 1,084 %, in e 3,423 % gegenüber 4,66 % bzw. 7,86 % beim linearen Ausgleich.

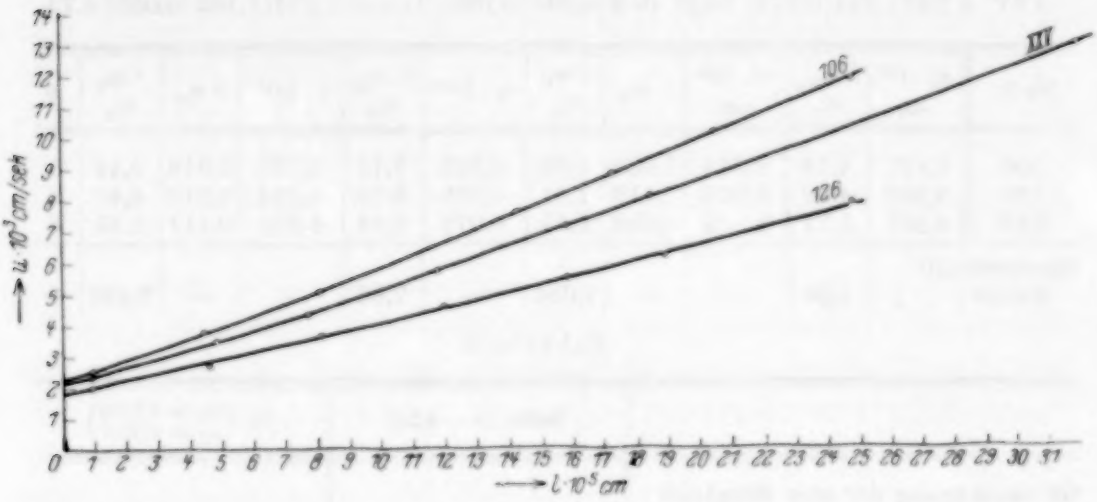


Fig. 5.

Die $A + D$-Werte betragen 1,149, 1,238, 1,464. befinden sich also innerhalb der Gültigkeitsgrenzen des Widerstandsgesetzes.

Die Mittelwerte der Konstanten mit Berücksichtigung der Gewichte und ihre Fehler sind

$$\bar{A} = 1{,}039 \pm 0{,}033, \quad \bar{D} = 0{,}273 \pm 0{,}025, \quad \bar{c} = 2{,}159 \pm 0{,}557.$$

§ 9. Vergleich der Ergebnisse der Fehlerbestimmung an den Ölmessungen mit jenen der Selenmessungen. Im folgenden mögen die Ergebnisse der durchgeführten Fehlerbestimmung jenen gegenübergestellt werden, welche E. Wasser an seinen Selenmessungen durchgeführt hat. Es ist ein solcher Vergleich deshalb von Interesse, weil es sich um zwei verschiedene Größen handelt und es sich durch ihn erkennen läßt, welches der beiden Resultate dem andern an Genauigkeit überlegen ist. Bei Selen wurden 21 Probekörper von der Größenordnung 1 . 10^{-5}

bis $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm, bei Öl 27 Probekörper von der Größenordnung $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ bis $11{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm untersucht.

Tabelle 6 zeigt diese Gegenüberstellung des linearen Ausgleichs an den beiden Materialien. Aus ihr ist zu ersehen, daß die Fehler bei den Ergebnissen der Ölmessungen durchweg kleiner sind als die der Selenmessungen. In unserem Falle werden die Fehler des exponentiellen

Tabelle 5.

Pk-Nr.	c_0	c	$\pm m_c$	$\pm m_c$ %	D_0	D	$\pm m_D$	$\pm m_D$ %	A_0	A	$\pm m_A$	$\pm m_A$ %
106	2,0	1,507	0,953	63,24	0,3	0,267	0,050	18,73	1,124	0,882	0,083	9,41
126	2,0	3,320	1,509	54,45	0,3	0,239	0,068	28,45	1,075	0,999	0,049	4,90
XXV	2,0	1,733	0,572	33,01	0,3	0,302	0,035	11,59	1,174	1,162	0,055	4,73

Pk-Nr.	$a_0 \cdot 10^5$ cm	$\pm m_{a_0}$ %	$a \cdot 10^5$ cm	$\pm m_a$	$\pm m_a$ %	$e_0 \cdot 10^{10}$	$\pm m_{e_0}$ %	$e \cdot 10^{10}$	$\pm m_e$	$\pm m_e$ %	n
106	6,071	4,18	6,323	0,069	1,09	4,223	7,15	4,770	0,318	3,44	8
126	7,843	4,09	8,004	0,113	1,41	4,539	6,60	4,824	0,212	4,40	8
XXV	6,527	5,71	6,920	0,052	0,75	4,072	9,84	4,851	0,117	2,43	8
Durchschnittl. Fehler . . .		4,66	—	—	1,084	—	7,86	—	—	3,423	—

Tabelle 6.

	Selen ($\sigma = 4{,}26$)	Öl ($\sigma_1 = 0{,}9305$, $\sigma_2 = 0{,}9275$)
Größenordnung der zum Ausgleich benutzten Probekörper	$(1{,}08 - 3{,}34) \cdot 10^{-5}$	$(3{,}43 - 11{,}39) \cdot 10^{-5}$ cm
Größenbereich der $A^2\sigma$	3,390 — 5,849	0,853 — 1,411
Größenbereich der $e/A \cdot 10^{-10}$ . .	1,479 — 4,130	3,212 — 4,964
Durchschnittl. Fehler der $A^2\sigma$ . .	7,3 %	6,05 %
Durchschnittl. Fehler der e/A . .	11,35 %	7,75 %
Mittelwert $\overline{A^2\sigma}$ und dessen Fehler	$4{,}015 \pm 0{,}053$	$1{,}015 \pm 0{,}009$
Mittelwert $\overline{e/A}$ und dessen Fehler	$(3{,}066 \pm 0{,}056) \cdot 10^{-10}$	$(4{,}371 \pm 0{,}004) \cdot 10^{-10}$
Durchschnittl. Abweichungen vom Mittelwert $\overline{A^2\sigma}$	16,1 %	16,12 %
Durchschnittl. Abweichungen vom Mittelwert $\overline{e/A}$	39,3 %	13,01 %
Mittelwert $\overline{A^2\sigma}$ und dessen Fehler auf Grund der Schwankungen .	$4{,}015 \pm 0{,}117$	$1{,}015 \pm 0{,}023$
Mittelwert $\overline{e/A}$ und dessen Fehler auf Grund der Schwankungen .	$(3{,}066 \pm 0{,}194) \cdot 10^{-10}$	$(4{,}371 \pm 0{,}081) \cdot 10^{-10}$
Größenbereich der Konstanten A	0,892 — 1,171	0,959 — 1,231
Durchschnittl. Fehler von A .	3,65 %	3,02 %
Größenbereich d. Ladungen $e \cdot 10^{-10}$	1,49 — 4,27	3,89 — 4,82
Durchschnittl. Fehler von e . . .	11,83 %	8,19 %
Mittelwert $\overline{A}$ und dessen Fehler .	$0{,}974 \pm 0{,}006$	$1{,}054 \pm 0{,}005$
Mittelwert $\overline{e}$ und dessen Fehler .	—	$(4{,}537 \pm 0{,}049) \cdot 10^{-10}$

Ausgleichs kleiner als die des linearen, und es gehen durch ihn die Werte in den Elektronenwert über.

Somit ist das Gebiet, wo Ladungen von der Größe des Elementarquantums der Elektrizität experimentell nachweisbar sind, als der Größenordnung $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ bis $11{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm zugehörig sichergestellt. Diesem Ergebnis stehen die (bei Selen) unterhalb der Radiengröße $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm erhaltenen Unterschreitungen des Elektrons an Genauigkeit etwas nach, und es bleibt dort die endgültige Beantwortung der Frage nach der Existenz von Subelektronen der weiteren Forschung vorbehalten.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1928.

Über die Bestimmung des Widerstandsgesetzes kleiner Goldkugeln von der Größenordnung 1 bis $2 \cdot 10^{-5}$ cm in Gasen.

Von **Michael Slopkovitzer** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1929.)

Es wurden nach der Evakuierungsmethode Goldteilchen im Ehrenhaftschen Kondensator untersucht, und es ergab sich ein für diese Teilchen gültiges Widerstandsgesetz. Die auf diese Weise ermittelten $A^2\sigma$ weisen normale Werte auf; aus dieser Tatsache wird auf die Kugelgestalt der Teilchen und auf eine normale Dichte derselben geschlossen. Die elektrischen Ladungen ergeben Unterschreitungen des Elementarquantums und erreichen einen höchsten Wert von $3{,}96 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. und einen tiefsten von $1{,}04 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh.

§ 1. Die nach der Evakuierungsmethode angestellten Versuche über das Widerstandsgesetz kleiner Probekörper von der Größenordnung 1 bis $3 \cdot 10^{-5}$ cm ergaben für Öl*, Kaliumquecksilberjodid**, Bariumquecksilberjodid***, Silber**** und Selen† ein durchwegs übereinstimmendes Widerstandsgesetz. Die $A^2\sigma$ ergaben Werte, die den spezifischen Gewichten der molaren Materialien proportional waren; nur Probekörper von Quecksilber und Gold, welche durch Verdampfen hergestellt wurden, bildeten eine Ausnahme. Es erschien also von besonderer Wichtigkeit, diese Verhältnisse an einer dieser Substanzen eingehend zu prüfen, um diesen Widerspruch aufklären zu können.

§ 2. Die Erzeugung der Probekörper kann auf zweierlei Art geschehen: Durch Verdampfen oder durch Zerstäuben. Im ersten Falle wird chemisch reines Goldpulver in einer Quarzeprouvette erhitzt, im zweiten Falle werden zwei Goldelektroden von etwa 5 mm Querschnitt in einem galvanischen Lichtbogen unter einer Glasglocke elektrisch zerstäubt.

Für die folgenden Versuche wurde ausschließlich die Zerstäubungsmethode verwendet, weil, wie Ehrenhaft und Wasser†† bei ihren Versuchen an verdampftem Gold gezeigt haben, die Messungen auffallend kleine $A^2\sigma$ ergaben. Die bei diesen Probekörpern unter Voraussetzung der normalen Dichte errechneten Konstanten lagen nämlich alle zwischen 0,2 und 0,3.

---

* J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.
** F. Ehrenhaft und E. Wasser, ebenda **37**, 820, 1926.
*** M. Reiss, ebenda **39**, 623, 1926.
**** O. Trauner, ebenda **46**, 237, 1927.
† H. Trebitsch, ebenda **39**, 607, 1926.
†† F. Ehrenhaft und E. Wasser, ebenda **37**, 835, 1926.

Während die durch Verdampfung erzeugten Probekörper scharenweise im Kondensator auftreten und langsam fallen, liefert die Zerstäubungsmethode ein ganz anderes Bild; die mit einer Stromstärke von 5 bis 7 Amp., bei 110 Volt Gleichstrom zerstäubten Teilchen kommen nur vereinzelt in den Kondensator, scheinen auf den ersten Blick viel größer zu sein und fallen auch mit einer größeren Geschwindigkeit.

Die Beschaffenheit der zerstäubten Teilchen hängt aber auch sehr von der für die Zerstäubung angewendeten Stromstärke ab; während die mit kleiner Stromstärke erzeugten Teilchen ähnlich wie beim Verdampfen in ganzen Wolken auftreten und langsam fallen, zeigen die mit einer Stromstärke zwischen 5 bis 7 Amp. erzeugten Teilchen ein ganz normales Verhalten und liefern auch ein übereinstimmendes Widerstandsgesetz.

Mit noch höherer Stromstärke konnten keine zufriedenstellenden Resultate erzielt werden.

Die Teilchen wurden knapp vor Beginn der Messung erzeugt, und es wurde Wert darauf gelegt, daß eines der ersten Teilchen, die in den Kondensator gelangten, gemessen wird. Es wurde nämlich die Beobachtung gemacht, daß unter den später in den Kondensator eingeführten Teilchen auch solche vorkommen, welche keine normalen $A^2\sigma$ ergeben, und zwar um so häufiger, je früher die Erzeugung stattgefunden hat. Es ist auch oft vorgekommen, daß, wenn ein Teilchen nach dem ersten oder zweiten Gasdruck infolge Abladung verlorengegangen ist, es nicht mehr möglich war, aus dem Vorrat im Zerstäuber ein anderes mit regulärem Widerstandsgesetz zu finden.

Diese zwei Gruppen von Teilchen sind auf den ersten Blick leicht voneinander zu unterscheiden. Während die einen Teilchen hellglänzend sind, beim Verstellen der Ebene nicht verschwinden, also von höherer Größenordnung sind, und mit einer Geschwindigkeit fallen, welche mit dem hohen spezifischen Gewicht des Goldes nicht in Einklang zu bringen ist, fallen die anderen sehr rasch, verschwinden beim Verstellen der Bildebene sofort aus dem Gesichtsfelde und zeigen auf ihrem Wege eine sehr lebhafte Brownsche Bewegung. Diese Erscheinungen könnten sich z. B. dadurch erklären lassen, daß die Teilchen, welche sich im Rezipienten in großer Zahl unter steter Bewegung befinden, sich nach einiger Zeit zusammenballen und sogenannte Coagula bilden, welche dann im Kondensator das eben beschriebene Bild ergeben.

Selbstverständlich ist es nicht möglich, das Zusammenballen der Teilchen, sogar unmittelbar nach dem Zerstäuben, gänzlich zu verhindern, besonders beim Passieren der scharfen Biegungen im Kondensator und

der engen Austrittslöcher der oberen und unteren Platte des Kondensators. Dort müssen die Teilchen notwendigerweise in Wirbel geraten und aneinanderprallen. Immerhin ist unmittelbar nach der Zerstäubung die Möglichkeit des Zusammenballens eine viel kleinere, und dadurch erklärt sich der Umstand, daß die ersten in den Kondensator gelangenden Teilchen durchwegs Einzelteilchen sind.

Daß solche Coagula kein normales Widerstandsgesetz liefern, ist ohne weiteres klar; das Widerstandsgesetz kann nur für kugelförmige Körper von kompakter Dichte gelten, aber nicht für solche, die von der Kugelgestalt abweichen, oder aus zwei oder mehreren Kugeln bestehen und somit eine andere mittlere Dichte haben. Die Richtigkeit dieser Überlegung kann an folgendem Versuch bewiesen werden:

Wird ein Teilchen einmal unter der Einwirkung der Schwerkraft allein, das zweite Mal unter der Einwirkung der Schwerkraft und der in derselben Richtung wirkenden elektrischen Kraft fallen gelassen und endlich unter der Einwirkung der gleich großen, aber entgegengesetzt wirkenden elektrischen Kraft gehoben, so ergeben sich die drei Beziehungen:

$$v_f = B \,.\, mg, \tag{1}$$

$$v_f' = B' (Ee + mg), \tag{1a}$$

$$v_s = B' (Ee - mg), \tag{2}$$

wobei die Beweglichkeit im allgemeinen Falle, daß das Teilchen keine Kugel ist, als verschieden von der beim freien Fall angenommen wird.

Durch Subtraktion der dritten Gleichung von der zweiten und Division durch die erste erhält man:

$$\frac{v_f' - v_s}{2} \cdot \frac{B}{B'} = v_f. \tag{3}$$

Hat der Probekörper Kugelgestalt, so sind die Beweglichkeiten in beiden Fällen gleich, und die Gleichung (3) lautet dann:

$$v_f = \frac{v_f' - v_s}{2}. \tag{3a}$$

Ist der Probekörper von einer Kugel verschieden, so wird er im elektrischen Felde gerichtet und seine Beweglichkeit hat einen anderen Wert wie beim freien Fall. Es ist dann $B > B'$, demzufolge ist auch der Ausdruck

$$v_f > \frac{v_f' - v_s}{2}.$$

An zwei Probekörpern, von welchen der eine vermutlich ein Einzelteilchen, der zweite ein zusammengeballtes Teilchen war und bei welchen

die Fallgeschwindigkeiten mit und ohne Spannung gemessen wurden, konnte die Gleichung (3) Anwendung finden. Wie aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen ist, stimmen im ersten Falle die beiden Ausdrücke v_f und $\frac{v_f - v_s}{2}$ fast überein, während im zweiten Falle ein etwa 50%iger Unterschied zu verzeichnen ist.

Tabelle 1.

Pk. Nr.	E in V	v_f'	v_s	v_f	$\frac{v_f' - v_s}{2}$	A
30a	96,3	15,25	6,23	8,83	4,51	0,52
33	74,6	22,31	5,86	8,61	8,22	0,96

§ 3. Der Gang der Messung war der im Institut übliche. Die im Rezipienten befindlichen Goldteilchen wurden durch einen Strom von reinem Stickstoff, der noch eine Gasreinigung zu passieren hatte, in den Kondensator geleitet. Zwei seitlich, rechts und links aufgestellte Lichtquellen und ein vorn horizontal aufgestelltes Mikroskop ermöglichten die Beobachtung der Teilchen, welche als helle Punkte auf dunklem Felde erschienen.

Durch Verstellen der Schliffe des Kondensators ist es möglich, das weitere Eindringen der Teilchen zu verhindern und eines der im Kondensator befindlichen durch abwechselndes Fallen- und Steigenlassen von den anderen zu isolieren. Auf diese Art ist nach kurzer Zeit im Gesichtsfelde des Kondensators nur das ausgewählte Teilchen vorhanden.

Die Platten des Kondensators hatten einen Durchmesser von etwa 9 mm und waren voneinander um 1,8 mm entfernt. Die Teilchen kamen teils geladen, teils im ungeladenen Zustand in den Kondensator. Meistens waren es die kleineren Teilchen, die ungeladen waren; diese wurden mit Hilfe eines Radiumpräparates aufgeladen.

Es wurde stets darauf Gewicht gelegt, die Ladung des Teilchens durch Beeinflussung mit dem Radiumpräparat auf ein Minimum zu bringen und die Messungen bei der kleinsten Ladung durchzuführen. Dieses war aber nicht immer möglich. Es wurde nämlich bei den Goldteilchen eine besondere Neigung derselben, die Ladung zu verlieren, beobachtet. Auch spontane Umladungen waren sehr häufig. Die Wiederaufladung abgeladener Teilchen ist aber bei niedrigen Drucken in Anbetracht der großen Fallgeschwindigkeit der Goldteilchen sehr schwierig; bis das Radiumpräparat zu wirken beginnt, ist das Teilchen längst aus dem Gesichtsfelde verschwunden.

Aus diesem Grunde wurden gewöhnlich die ersten zwei oder drei Messungen mit der mutmaßlich kleinsten Ladung durchgeführt, worauf der Probekörper höher geladen und die Messung weiter fortgesetzt wurde.

Zu bemerken wäre, daß während der Dauer der Versuche nie eine Ab- bzw. Umladung der Teilchen bei eingeschaltetem elektrischen Felde beobachtet werden konnte.

§ 4. Die Art der Berechnung. Es wurden gewöhnlich bei jedem Gasdruck je 20 Fall- und Steigzeiten gemessen. Aus diesen wurde ein Mittel gebildet und die Geschwindigkeit v_f bzw. v_s des Teilchens berechnet.

Nach erfolgter Messung bei einigen Unterdrucken wurden manche Probekörper wieder bei Atmosphärendruck gemessen. Aus der Übereinstimmung der Fallzeiten des ersten und zweiten Atmosphärenpunktes kann geschlossen werden, daß das Teilchen im Laufe der Messung keine Massenänderung erfahren hat.

Wird die elektrische Feldstärke derart reguliert, daß sie dem Gewichte des Teilchens gerade das Gleichgewicht hält, so nennt man die in diesem Falle an den Kondensator angelegte Spannung in elst. Einh. die Schwebespannung und bezeichnet sie mit E^*.

Es ist in diesem Falle:

$$E^* e = mg. \tag{4}$$

Aus Gleichung (1) und (2) folgt aber:

$$\frac{v_f}{v_f + v_s} \cdot E = E^*. \tag{5}$$

Wie aus dieser Formel zu ersehen ist, kann die Schwebespannung aus der Fall- und Steiggeschwindigkeit ohne weiteres errechnet werden. Diese muß natürlich, bei gleichbleibender Masse des Probekörpers und konstanter Ladung, bei allen Gasdrucken gleichbleiben. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Schwebespannungen sämtlicher gemessener Teilchen.

Die Übereinstimmung der Schwebespannungen kann als zweiter Beweis der Massenkonstanz gelten.

Die errechneten Werte der Fall- und Steiggeschwindigkeiten werden in ihrer Abhängigkeit vom Druck bzw. von der mittleren freien Weglänge in einem Diagramm aufgetragen. Die Verbindung dieser Punkte ergibt für jeden Probekörper eine Kurve, die annähernd als Gerade bezeichnet werden kann.

Bei den Messungen, besonders bei niedrigen Drucken, kommt es oft vor, daß geringe Strömungen (etwa durch zu rasches Pumpen verursacht)

Tabelle 2.

Pk. Nr. 9			Pk. Nr. 10			Pk. Nr. 14		
Druck	Schwebespannung	red.	Druck	Schwebespannung	red.	Druck	Schwebespannung	red.
751,1	1,2510		750,4	0,8510		747,7	1,3131	
336,6	1,2488		346,4	0,8091		343,8	0,6599	1,3198 (2)
336,6	0,3101	1,2404 (4)	236,0	0,8627		216,3	0,6503	1,2006 (2)
220,2	0,3111	1,2444 (4)	143,2	0,8210		139,9	0,6609	1,3218 (2)
220,2	0,4250	1,2687 (3)	143,2	0,8357		—	—	
124,7	0,4190	1,2570 (3)	103,4	0,8369		—	—	

Pk. Nr. 16			Pk. Nr. 17			Pk. Nr. 18		
Druck	Schwebespannung	red.	Druck	Schwebespannung	red.	Druck	Schwebespannung	red.
746,2	0,5152		746,2	1,5082		746,1	1,0797	
357,6	0,5114		351,3	1,5091		352,3	1,0891	
223,8	0,5215		214,7	1,5081		239,0	1,0764	
139,2	0,5262		104,0	1,5036		151,2	1,0793	
82,4	0,5113		746,2	1,5080		—	—	

Pk. Nr. 20			Pk. Nr. 23			Pk. Nr. 24		
Druck	Schwebespannung	red.	Druck	Schwebespannung	red.	Druck	Schwebespannung	red.
750,4	0,7682	—	749,2	0,3891		754,4	0,1634	0,3268 (2)
357,4	0,3828	0,7656 (2)	421,5	0,3820		754,4	0,3135	—
357,4	0,7684	—	300,0	0,3899		312,6	0,3273	—
228,4	0,3819	0,7638 (2)	222,5	0,3929		215,8	0,3190	—
142,0	0,3893	0,7686 (2)	150,2	0,3831		169,2	0,3246	—
142,0	0,7670	—	—	—		103,0	0,3203	—
98,9	0,7683	—	—	—		—	—	—

Pk. Nr. 25			Pk. Nr. 26			Pk. Nr. 27		
Druck	Schwebespannung	red.	Druck	Schwebespannung	red.	Druck	Schwebespannung	red.
749,5	0,6632	—	744,1	1,0941	—	746,4	0,6389	—
749,5	0,3367	0,6734 (2)	744,1	0,5534	1,1068 (2)	360,6	0,2195	0,6585 (3)
749,5	0,3367	0,6634 (2)	324,0	0,3688	1,1064 (3)	242,2	0,2927	0,5854 (2)
326,1	0,2200	0,6600 (3)	244,3	0,3747	1,1241 (3)	158,1	0,2115	0,6345 (3)
236,2	0,2229	0,6687 (3)	209,6	0,5521	1,1042 (2)	158,1	0,3175	0,6350 (2)
162,1	0,2166	0,6498 (3)	146,0	0,5532	1,1064 (2)	110,1	0,3143	0,6286 (2)
			113,0	0,5403	1,0806 (2)	71,4	0,3152	0,6304 (2)

Pk. Nr. 28			Pk. Nr. 29			Pk. Nr. 30		
Druck	Schwebespannung	red.	Druck	Schwebespannung	red.	Druck	Schwebespannung	red.
751,1	0,6962	—	751,3	0,2345	—	750,6	0,6443	—
328,8	0,3490	0,6980 (2)	362,0	0,1108	0,2216 (2)	355,3	0,2140	0,6420 (3)
328,8	0,2366	0,7098 (3)	253,8	0,1144	0,2288 (2)	260,5	0,2149	0,6447 (3)
226,6	0,2339	0,7017 (3)						

Pk. Nr. 31			Pk. Nr. 32			Pk. Nr. 33		
Druck	Schwebe-spannung	red.	Druck	Schwebe-spannung	red.	Druck	Schwebe-spannung	red.
750,6	1,5248	—	750,2	1,1616	—	745,2	0,8228	—
373,9	0,7652	1,5304 (2)	333,6	0,5747	1,1494 (2)	356,0	0,4187	0,8374 (2)
216,9	0,5123	1,5369 (3)	246,0	0,5809	1,1618 (2)	244,2	0,4104	0,8208 (2)
182,6	0,5088	1,5264 (3)	214,7	0,5771	1,1543 (2)	180,2	0,4039	0,8078 (2)
148,8	0,5072	1,5216 (3)	182,3	0,5779	1,1558 (2)	156,6	0,4067	0,8134 (2)
120,6	0,5106	1,5318 (3)	151,6	0,5766	1,1532 (2)			
750,6	0,3808	1,5232 (4)	124,6	1,1505	—			

Pk. Nr. 34			Pk. Nr. 35			Pk. Nr. 36		
Druck	Schwebe-spannung	red.	Druck	Schwebe-spannung	red.	Druck	Schwebe-spannung	red.
745,2	1,2594	—	750,8	0,3955	—	746,7	0,6206	—
334,8	0,6279	1,2558 (2)	357,9	0,1948	0,3896 (2)	372,4	0,2047	0,6141 (3)
244,4	0,6289	1,2578 (2)	243,0	0,1994	0,3988 (2)	261,1	0,2064	0,6192 (3)
182,2	0,4189	1,2567 (3)	187,2	0,1967	0,3934 (2)	200,2	0,2045	0,6135 (3)
153,4	0,4123	1,2597 (3)	160,9	0,1960	0,3920 (2)	164,7	0,2061	0,6183 (3)
124,4	0,4197	1,2579 (3)	130,2	0,1936	0,3872 (2)	136,8	0,3053	0,6106 (2)
114,5	0,4184	1,2592 (3)				114,4	0,3067	0,6134 (2)
745,2	1,2580	—				746,7	0,6191	—

Pk. Nr. 37		
Druck	Schwebe-spannung	red.
751,7	0,4138	0,8276 (2)
455,5	0,2757	0,8271 (3)
389,0	0,1383	0,8298 (6)
327,7	0,2754	0,8262 (3)
270,2	0,1373	6,8238 (6)
219,1	0,2058	0,8232 (4)
173,5	0,1364	0,8184 (6)
123,1	0,1372	0,8232 (6)
751,7	0,2816	0,8448 (3)

die Werte der Fall- und Steiggeschwindigkeiten verfälschen; um diese Fehler auszuschalten, werden statt der v_f-Werte die Quotienten

$$\frac{v_f + v_s}{E} = u = B \cdot e \tag{6}$$

zur Berechnung herangezogen.

Dadurch wird die Normalkomponente der Strömung aufgehoben, und es ist auch aus der Fig. 2 zu entnehmen, daß die Punkte sich in diesem Falle viel besser an die Gerade anschmiegen.

Man ersieht aber auch aus diesem Diagramm, daß einige der Kurven eine ganz kleine Neigung zu einer Krümmung nach oben besitzen. Diese

Krümmung scheint nach dem oben Gesagten ihre Erklärung darin zu finden, daß wir uns in dem Gebiete befinden, welches den Übergang zwischen dem Gebiete $\frac{l}{a} \ll 1$ und $\frac{l}{a} \gg 1$ bildet*. Unter der Voraussetzung der Stetigkeit beim Übergange in die zwei Gebiete wird die Kurve eine

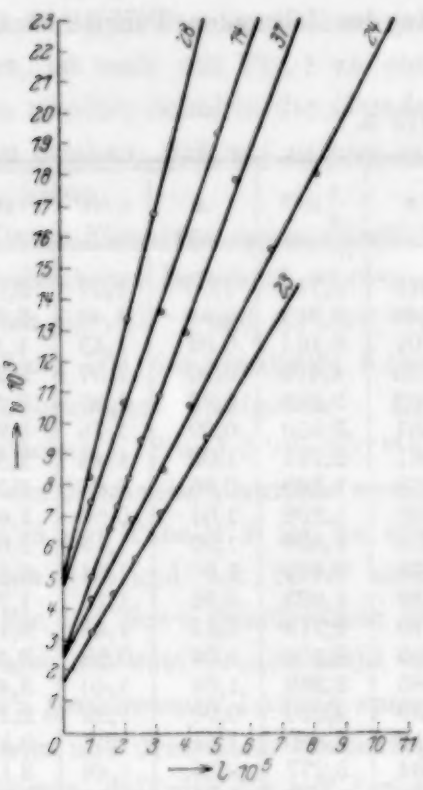


Fig. 1.

Fig. 2.

gekrümmte Form annehmen. Dieser Krümmung der u–l-Kurven wird in einem späteren Abschnitt Rechnung getragen.

Zunächst machen wir den linearen Ansatz:

$$v = \alpha' + \beta' l \tag{7}$$

und

$$u = \alpha + \beta l, \tag{8}$$

worin α' bzw. α den Achsenabschnitt und β' bzw. β die Neigung der Geraden bedeuten.

Für jeden Probekörper wurden die aus jedem Druck sich ergebenden v- bzw. u-Werte berechnet und nach der Gaußschen Methode der kleinsten Quadrate an die linearen Gleichungen (7) bzw. (8) angeglichen.

* Siehe E. Wasser, ZS. f. Phys. **45**, 565, 1927.

Nach dem bekannten Rechenverfahren ergeben sich für $A^2\sigma$ und e/A die Bedeutungen:

$$A^2\sigma = \frac{9\mu E^*}{2\sigma g} \cdot \frac{\beta^2}{\alpha} \tag{9}$$

und

$$\frac{e}{A} = 6\pi\mu \frac{\alpha^2}{\beta}. \tag{10}$$

Die so errechneten Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt†:

Tabelle 3.

Pk. Nr.	$a \cdot 10^2$	β	E^*	$A^2\sigma$	$\frac{e}{A}10^{10}$	A	$a \cdot 10^5$	$e \cdot 10^{10}$	n
9	5,282	336,08	1,2517	21,612	2,753	1,06	1,67	2,92	4
10	5,661	276,97	0,8361	16,944	2,819	0,94	1,40	2,64	5
14	3,707	210,55	1,3156	12,701	2,164	0,82	1,43	1,76	4
16	8,680	566,51	0,5201	15,525	4,410	0,90	1,37	3,96	5
17	5,380	284,29	1,5059	18,262	3,376	0,97	1,80	3,21	5
18	6,756	382,31	1,0811	18,881	3,959	0,99	1,75	3,92	4
20	6,063	443,04	0,7684	20,081	2,751	1,02	1,44	2,81	5
23	4,260	433,54	0,3899	13,888	1,388	0,85	0,83	1,18	5
24	6,076	677,02	0,3203	19,505	1,808	1,01	0,90	1,81	5
25	4,405	418,98	0,6693	21,554	1,536	1,06	1,13	1,62	5
26	5,120	351,17	1,1033	21,576	2,475	1,06	1,54	2,61	6
27	4,711	403,55	0,6354	17,736	1,823	0,96	1,12	1,75	6
28	6,767	559,67	0,7014	26,210	2,713	1,17	1,41	3,16	3
29	10,286	1077,56	0,2283	20,805	3,256	1,04	0,99	3,40	3
30	7,305	526,08	0,6436	19,685	3,363	1,01	1,40	3,40	3
31	4,085	249,17	1,5273	18,739	2,220	0,98	1,62	2,18	8
32	5,736	381,76	1,1560	23,712	2,860	1,11	1,67	3,18	8
33	6,390	413,16	0,8204	17,684	3,277	0,96	1,48	3,13	5
34	3,965	284,57	1,2589	20,758	1,832	1,04	1,45	1,90	8
35	6,461	642,38	0,3966	20,449	2,155	1,03	1,04	2,22	6
36	5,304	451,89	0,6161	19,163	2,064	0,998	1,72	2,07	8
37	3,050	322,04	0,8271	22,702	1,916	1,08	1,03	2,05	9

Um die zwei Gleichungen (9) und (10) auswerten zu können, muß über eine der drei Unbekannten A, e und σ eine Voraussetzung gemacht werden. Wir wollen zunächst die Dichte als die des molaren Goldes annehmen und die Konstante A berechnen. Soll das Widerstandsgesetz für unsere Messungen erfüllt werden, muß die gefundene Konstante in den Grenzen 0,854 und 1,164 liegen††. Setzen wir die normale Dichte des Goldes für σ ein, so ergeben sich tatsächlich für A Werte, die in

† Obzwar die Pk. Nr. 14 und 23 aus den Grenzen ziemlich herausfallen, wurden sie doch der Vollständigkeit halber in die Tabelle aufgenommen.

†† E. Wasser, ZS. f. Phys. **45**, 565, 1927.

diesem Bereich liegen, und zwar vorwiegend näher der unteren Grenze, weil ja die Messungen auch näher dem Gebiete $\frac{l}{a} < 1$ stattfinden.

Wenn man annimmt, daß das Widerstandsgesetz auch für das hier in Betracht kommende Intervall l/a seine Gültigkeit behält, so kann man aus den normalen $A^2\sigma$ auf die Dichte des molaren Materials wie auch auf die Kugelgestalt der Probekörper schließen.

Daß die Dichte sämtlicher gemessener Probekörper nicht allzuviel variiert, ist auch aus Fig. 1 zu entnehmen. Bei uneinheitlicher Dichte müßten nämlich Schnitte der Geraden vorkommen; aus dem Diagramm ist aber zu ersehen, daß wir es hier mit einer einparametrigen Kurvenschar zu tun haben.

Durch Einsetzen der so ermittelten A-Werte können auch die Radien der Probekörper berechnet werden, es ergaben sich für dieselben Größen zwischen $0{,}9 \cdot 10^{-5}$ und $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm. Setzen wir nun in den Wert e/A (Gleichung 10) die ermittelte Konstante ein, so können wir die Ladung des Probekörpers bestimmen. Es ergaben sich auf die Weise Werte, die zwischen 1,18 und $3{,}92 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. liegen; eine Ladung, die den Wert des Elementarquantums erreicht hätte, wurde nicht gefunden.

Aus der Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die Werte e/A das Gebiet zwischen 1,3 und $4{,}4 \cdot 10^{-10}$ ziemlich dicht erfüllen; ein Gruppieren derselben um einen gemeinsamen Mittelwert ist nicht zu bemerken. Man kann also aus dem Grunde nicht von einer einheitlichen und allen Probekörpern gemeinsamen Ladung sprechen. Es ist aber hervorzuheben, daß bei einem und demselben Probekörper die Umladungen stets ganzzahlig vorkommen, daß also die aus den verschiedenen Schwebespannungen desselben Probekörpers errechneten e/A immer durch Multiplikation mit ganzen Zahlen auf einen gemeinsamen Wert gebracht werden können, welcher der kleinsten Ladung dieses Probekörpers entspricht. Aus Tabelle 2 ist dies ohne weiteres zu ersehen.

Ein in dieser Beziehung bemerkenswertes Verhalten zeigt der Probekörper Nr. 37. Bei diesem sind die Schwebespannungen nacheinander:

0,4138, 0,1383, 0,1373, 0,1364, 0,1372,
0,2058, 0,2754, 0,2757, 0,2816.

Es kommen hier vier Gruppen von Schwebespannungen vor. Die Verschiedenheit der Schwebespannungen erlaubte es nicht, die u-Werte in Betracht zu ziehen; es wurde also vorerst mit den v-Werten, welche von der Schwebespannung unabhängig sind, gerechnet. Es ergab sich auf die Weise der Radius des Teilchens zu $1{,}026 \cdot 10^{-5}$ cm. Aus diesem wurde

das Gewicht des Teilchens bestimmt und durch die jeweilige Schwebespannung dividiert. Die so erhaltenen Ladungen ergeben folgende Werte:

$$\left.\begin{matrix}2{,}05\\6{,}23\\4{,}13\\3{,}06\end{matrix}\right\} \cdot 10^{-10}\ \text{elst. Einh.}$$

Die Differenzen aus der dritten und vierten Ladung, sowie aus der ersten und vierten ergaben einen Wert von 1,04 bzw. 1,07. Wegen der Konstanz der Schwebespannungen kann der Einwand einer Inkonstanz der Masse oder des Vorkommens von Strömungen nicht gemacht werden. Überdies zeigt die v-Kurve dieses Teilchens, daß die Fallzeiten ganz normal liegen. Man müßte also hier die Ladung $1{,}05 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh., wenn diese auch nicht direkt gemessen wurde, als die einfache betrachten.

Die Gruppe der Schwebespannungen, die auf die Ladung um 1,0 schließen läßt, kommt erst in den letzten drei Drucken vor, so daß ohne diese Drucke die Ladung $2{,}05 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. als die kleinste angenommen worden wäre.

Außer der gemachten Voraussetzung über die Dichte könnte man noch die Ladung voraussetzen und für diese den Wert des Elementarquantums $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. annehmen und daraus A, σ und a bestimmen. In diesem Falle würde man aber für die Konstanten A keinen einheitlichen Wert finden.

Es würden sich in diesem Falle für die Mehrzahl der Probekörper sehr große A-Werte ergeben, die Dichten würden Werte bis zu 1 erreichen und die Radien der Probekörper bis über $3 \cdot 10^{-5}$ cm wachsen.

So ergab der Probekörper Nr. 23, unter dieser Voraussetzung berechnet, eine Konstante 3,44, die ermittelte Dichte ergab einen Wert von 1,176 und der sich daraus ergebende Radius stieg auf $3{,}37 \cdot 10^{-5}$ cm, erreichte also eine Größe, welche bei Ölprobekörpern gemessen wird.

Die Annahme einer konstanten Ladung $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. führt also zu kleineren Dichten. Kleinere Dichten setzen aber notwendigerweise eine Abweichung von der Kugelgestalt voraus, es müßte denn der Probekörper eine Hohlkugel mit großem Radius sein. Der letzte Fall scheint nach dem Vorhergesagten sehr unwahrscheinlich zu sein. Im zweiten Falle (Abweichung von der Kugelgestalt) könnte man in den $A^2\sigma$ keine Gesetzmäßigkeit finden, da diese sich nur bei kugelförmigen Körpern ergeben sollte.

Das Resultat der Messungen an 22 Goldprobekörpern ergibt aber für diese Probekörper Werte von $A^2\sigma$, welche um einen gemeinsamen Mittelwert schwanken und der molaren Dichte des Goldes proportional sind. Wir sind somit berechtigt, den normalen Wert für σ einzusetzen. Dadurch bekommen wir einen Wert für A, der um einen gemeinsamen Mittelwert schwankt und in den theoretisch begründeten Grenzen liegt. Wären die Probekörper von einer Kugel verschieden, so ließe sich diese Gesetzmäßigkeit schwer erklären.

§ 5. Wie im vorigen Abschnitt gesagt wurde, scheinen die Werte für $A^2\sigma$ um einen gemeinsamen Mittelwert zu schwanken; um diesen Mittelwert und den eventuellen Mittelwert für e/A zu ermitteln, wurden die Fehler der einzelnen Beobachtungen auf die Art, wie sie E. Wasser jüngst bei seinen Selenprobekörpern durchgeführt hat, bestimmt †.

Die mittleren Fehler für $A^2\sigma$ und e/A werden nach den Formeln

$$m_{A^2\sigma} = A^2\sigma \sqrt{\left(\frac{m_\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{2\,m_\beta}{\beta}\right)^2 + \left(\frac{m_{E^*}}{E^*}\right)^2} \tag{11}$$

und

$$m_{e/A} = e/A \sqrt{\left(\frac{2\,m_\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{m_\beta}{\beta}\right)^2} \tag{12}$$

berechnet.

In der folgenden Tabelle 4 sind die mittleren Fehler dieser beiden Größen zusammengestellt. Wie aus derselben zu ersehen ist, sind den einzelnen Beobachtungen verschiedene Fehler zuzuschreiben. Aus diesem Grunde muß man beim Bilden des Mittelwertes für die beiden Größen die Gewichte einer jeden Beobachtung berücksichtigen.

Demnach gilt für die Mittelwerte:

$$A^2\sigma = \frac{\Sigma\,(p.A^2\sigma)}{\Sigma p} \tag{13}$$

und

$$\frac{e}{A} = \frac{\Sigma\left(p'\frac{e}{A}\right)}{\Sigma p'}. \tag{14}$$

Die Gewichte p und p' der beiden Größen $A^2\sigma$ und e/A wurden auf Grund der Beziehung

$$m_0 : m_i = p_i : p_0 \tag{15}$$

berechnet, worin m_0 den mittleren Fehler einer Beobachtung und p_0 das diesem Fehler zugeordnete Gewicht, welches gleich 1 gesetzt wurde, bedeuten.

† E. Wasser, ZS. f. Phys. **45**, 561, 1927.

Tabelle 4.

Pk. Nr.	m_α	m_α %	m_β	m_β %	m_{E^*}	m_{E^*} %	$m_{A^2\sigma}$	$m_{A^2\sigma}$ %	$m_{e/A}$	$m_{e/A}$ %
9	0,081	1,53	2,38	0,71	0,0041	0,33	0,457	2,11	0,086	3,14
10	0,073	1,29	2,87	0,76	0,0079	0,94	0,373	2,20	0,076	2,69
14	0,218	5,69	6,51	3,11	0,0529	0,40	1,071	8,43	0,255	11,79
16	0,504	5,81	10,71	1,89	0,0027	0,52	1,080	6,95	0,519	11,76
17	0,146	2,71	4,18	1,47	0,0016	0,11	0,730	3,99	0,189	5,61
18	0,158	2,34	5,40	1,41	0,0028	0,26	0,693	3,67	0,193	4,88
20	0,244	4,01	5,83	1,32	0,0008	0,10	0,964	4,80	0,224	8,13
23	0,104	2,44	3,67	0,85	0,0026	0,67	0,422	3,04	0,069	4,95
24	0,982	4,04	8,41	1,25	0,0031	0,97	0,946	4,85	0,148	8,17
25	0,391	8,88	13,67	3,26	0,0062	0,93	2,382	11,05	0,277	18,05
26	0,304	5,94	8,03	2,29	0,0050	0,45	1,607	7,45	0,299	12,09
27	0,198	4,20	3,75	0,93	0,0044	0,69	0,823	4,64	0,154	8,45
28	0,528	7,80	23,77	4,25	0,0030	0,43	3,025	11,54	0,439	16,17
29	0,655	6,36	33,22	3,98	0,0037	1,62	1,873	9,00	0,130	3,98
30	0,185	2,50	9,29	1,77	0,0008	0,13	0,852	4,33	0,178	5,30
31	0,036	0,87	0,87	0,35	0,0014	0,09	0,202	1,08	0,039	1,77
32	0,114	1,99	3,01	0,79	0,0018	0,16	0,602	2,54	0,116	4,06
33	0,437	6,83	14,15	3,42	0,0050	0,61	1,712	9,68	0,461	14,90
34	0,041	1,04	1,07	0,38	0,0006	0,05	0,268	1,29	0,039	2,11
35	0,500	7,74	14,24	2,22	0,0024	0,62	1,828	8,94	0,337	15,63
36	0,107	2,02	2,95	0,65	0,0012	0,20	0,462	2,41	0,084	4,09
37	0,029	0,99	0,95	0,31	0,0025	0,30	0,479	2,16	0,042	2,20
Durchschnittl. Fehler		3,96		1,66		0,48		5,28		7,69

Es ergaben sich auf Grund der so durchgeführten Berechnung die zwei Mittelwerte für $A^2\sigma$ und e/A

$$A^2\sigma = 19{,}13; \quad e/A = 2{,}135 \cdot 10^{-10}.$$

Die Fehler dieser Mittelwerte wurden aus den mittleren Fehlern der einzelnen Beobachtungen nach der Formel

$$\frac{1}{M^2} = -\frac{1}{m_1^2} + \frac{1}{m_2^2} + \cdots + \frac{1}{m_n^2} \tag{16}$$

gebildet und ergaben folgende Werte:

$$M_{A^2\sigma} = \pm 0{,}10, \quad M_{e/A} = \pm 0{,}015 \cdot 10^{-10}.$$

In Prozenten ausgedrückt, betragen diese Fehler der Mittelwerte 0,55 bzw. 0,92 %.

Als Resultat der Beobachtungen an 22 Goldteilchen ergeben sich nun für die Mittelwerte $A^2\sigma$ und e/A folgende Werte:

$$\overline{A^2\sigma} = 19{,}133 \pm 0{,}101, \quad \overline{e/A} = (2{,}139 \pm 0{,}015) \cdot 10^{-10}.$$

Es wurden noch die Abweichungen der einzelnen $A^2\sigma$ und e/A von ihrem Mittelwert berechnet und durch Bildung des arithmetischen Mittels

Tabelle 5.

Pk. Nr.	p	$\Delta_{A^2\sigma}$	$p\,\Delta_{A^2\sigma}$	p'	$\Delta_{e/A}$	$p'\,\Delta_{e/A}$	$\Delta'_{A^2\sigma}$	$\Delta'_{A^2\sigma}$ %	$\Delta'_{e/A}$	$\Delta'_{e/A}$ %
9	0,196	2,479	0,486	0,206	0,618	0,127	2,083	9,64	0,493	17,91
10	0,294	2,189	0,644	0,268	0,684	0,183	1,702	10,05	0,432	15,32
14	0,036	6,432	0,232	0,024	0,029	0,001	4,878	38,41	1,455	67,23
16	0,035	3,608	0,126	0,006	2,275	0,014	4,922	31,70	2,909	65,96
17	0,077	0,871	0,067	0,043	1,241	0,053	3,331	18,24	1,082	32,04
18	0,085	0,252	0,021	0,041	1,824	0,075	3,159	16,73	1,103	27,86
20	0,044	0,948	0,042	0,031	0,616	0,019	4,397	21,90	1,272	46,23
23	0,230	5,245	1,206	0,327	0,747	0,244	1,925	13,86	0,389	28,03
24	0,046	0,372	0,017	0,071	0,327	0,023	4,315	22,12	0,843	46,62
25	0,007	2,421	0,017	0,020	0,699	0,012	10,871	50,40	1,579	102,79
26	0,017	2,443	0,039	0,017	0,340	0,006	7,331	33,98	1,711	69,13
27	0,061	1,397	0,085	0,065	0,312	0,020	3,753	21,16	0,879	48,22
28	0,005	7,077	0,035	0,008	0,678	0,005	13,793	65,04	2,492	91,85
29	0,012	1,672	0,020	0,092	1,121	0,121	8,538	41,03	0,740	22,72
30	0,056	0,552	0,031	0,048	1,228	0,059	3,892	19,77	1,019	30,30
31	1,000	0,394	0,394	1,000	0,085	0,085	0,923	4,98	0,224	10,09
32	0,113	4,579	0,517	0,114	0,725	0,083	8,177	34,48	0,663	23,18
33	0,014	1,449	0,020	0,007	1,142	0,008	7,808	44,15	2,639	80,53
34	0,571	1,625	0,928	1,036	0,303	0,314	1,221	5,88	0,220	12,01
35	0,012	1,316	0,016	0,014	0,020	0,000	7,808	38,18	1,918	89,00
36	0,192	0,029	0,006	0,217	0,071	0,015	2,106	10,98	0,481	23,30
37	0,178	3,569	0,635	0,867	0,219	0,190	2,184	9,62	0,241	12,57
	3,253		0,004	4,522		0,003		25,56		43,77

dieser Abweichung die durchschnittlichen Schwankungen um den Mittelwert bestimmt.

Es ist

$$\Delta'_{A^2\sigma} = \frac{1}{n} \cdot \sum \frac{\Delta^0}{\sqrt{p}}, \tag{17}$$

worin

$$\Delta^0 = \sqrt{\frac{\Sigma(p\,\Delta')}{n-1}} \tag{18}$$

bedeutet.

Nach Einsetzen der Werte bekommt man als Wert für die durchschnittliche Abweichung für $A^2\sigma$ 25,56 % und für e/A 43,77 % (s. Tabelle 5) gegenüber den durchschnittlichen Fehlern 5,28 und 7,69 %.

Die Differenzen in den Werten für $A^2\sigma$ sind so zu verstehen, daß die Teilchen eine etwas verschiedene Struktur besitzen, jedoch scheint das Widerstandsgesetz im Durchschnitt seine Gültigkeit bei den gemessenen Teilchen zu behalten.

Die Schwankungen in e/A sind viel größer als die der $A^2\sigma$ und lassen sich nicht auf die Schwankungen der A-Werte allein zurückführen,

man muß notwendigerweise auch den Zähler des Quotienten, das ist die Ladung des Probekörpers, für diese Schwankungen verantwortlich machen.

Wenn schon daraus allein hervorgeht, daß die Annahme einer allen Probekörpern gemeinsamen einheitlichen Ladung auf Schwierigkeiten stößt, zeigen dies auch Fig. 1 und 2. Während nämlich die v-Kurven, die von e unabhängig sind, infolge der geringen Schwankungen der Konstanten sich nicht schneiden, zeigen die u-Kurven vielfach Schnitte untereinander, welche nur durch die Verschiedenheit der Ladungen zu erklären sind.

Die Fehlerrechnung zeigt also, daß die Annahme einer allen Probekörpern gemeinsamen Ladung mit den Beobachtungen nicht verträglich ist und daß die hier angewendete Form des Widerstandsgesetzes annähernd die richtige war, da sich aus diesem A-Werte ergeben, welche in den von der Theorie des Widerstandsgesetzes geforderten Grenzen liegen.

§ 6. Die von Knudsen und Weber aufgestellte empirische Formel für die Beweglichkeit kann nur unter gewissen Voraussetzungen Anwendung finden. Damit die Fehler nicht zu groß werden, muß der Probekörper bei mindestens acht Drucken gemessen werden und die einzelnen Punkte des Diagramms dürfen keine allzu große Streuung aufweisen. Ein dazu gut geeigneter Probekörper schien der Probekörper Nr. 34 zu sein.

Die von Knudsen und Weber aufgestellte Beweglichkeitsgleichung lautet:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + De^{-c\frac{a}{l}}\right)\right]. \tag{19}$$

Führt man in (1) und (2) diese Gleichung ein, so bekommt man:

$$v = \frac{2a^2\sigma g}{9\mu}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + De^{-c\frac{a}{l}}\right)\right] \tag{20}$$

und

$$u = \frac{2a^2\sigma g}{9\mu E}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + De^{-c\frac{a}{l}}\right)\right]. \tag{21}$$

Aus den beim linearen Ausgleich erwähnten Gründen wurde nur die letzte Gleichung in Betracht gezogen.

Um den Ausgleich durchführen zu können, wurden für A, a, D und c Näherungswerte eingeführt, und zwar wurden für die Konstanten A und a die vom linearen Ausgleich gewonnenen Werte benutzt und für die zwei anderen die Zahlen 0,3 und 2,0 eingesetzt. Am Probekörper 34 wurde nun die Formel von Knudsen und Weber angewendet und der Ausgleich nach der von E. Wasser* in seiner Arbeit ausführlich

* l. c.

beschriebenen Methode durchgeführt. In der folgenden Tabelle 6 sind die auf diese Weise berechneten Konstanten und ihre Fehler für den Probekörper Nr. 34 zusammengestellt. Aus dieser Tabelle ist zu entnehmen, daß der Radius von 1,45 auf 1,53 . 10^{-5} cm gestiegen ist; demzufolge ist auch die Ladung größer geworden, und zwar von 1,91 auf 2,26 . 10^{-10} elst. Einh.

Diese Art der Berechnung, welche eine Möglichkeit gibt, die Größe des Probekörpers mit Berücksichtigung der Krümmung seiner $u - l$-Kurve zu bestimmen, zeigt, daß die Verhältnisse sich nicht viel von denen des linearen Ausgleiches unterscheiden und daß die Berücksichtigung der Krümmung für das Resultat von kleinem Einfluß ist.

Dieses Rechenverfahren ist aber nur in vereinzelten Fällen möglich, weil zu dessen Anwendung mehrere überschüssige Fehlergleichungen notwendig sind, und es scheint, daß nicht immer acht Punkte zur einwandfreien Feststellung der Krümmung genügen. So ergaben zwei andere Probekörper Konstanten, die in den von der Theorie verlangten Grenzen liegen; die berechneten Fehler waren aber so groß, daß die Kurve sowohl konkav wie auch konvex gegen die Abszissenachse verlaufen konnte. Zusammenfassend kann gesagt werden:

Die unter Voraussetzung der normalen Dichte angestellten Untersuchungen an Goldprobekörpern, die im elektrischen Lichtbogen erzeugt wurden, haben ein für diese Probekörper einheitliches Widerstandsgesetz ergeben und dadurch die Richtigkeit der Voraussetzung bewiesen. Die Produkte $A^2\sigma$ schwanken um einen gemeinsamen Mittelwert, der sich zwanglos in die Reihe der $A^2\sigma$ anderer Substanzen einfügen läßt, und zeigen auch hier wie bei Öl, Kaliumquecksilberjodid, Bariumquecksilberjodid, Silber und Selen eine Proportionalität in bezug auf die molare Dichte. Die Schwankungen um den Mittelwert sind auf die etwas verschiedene Struktur der Teilchen zurückzuführen, die Abweichung von der Kugel-

Tabelle 6.

A_0	D_0	c_0	a_0 10^{-5} cm	e_0 10^{-10}	A	D	c	a 10^{-5} cm	e 10^{-10}
1,093	0,3	2,0	1,449	1,905	0,978	0,069	1,613	1,533	2,26

m_A	$\frac{m_A}{0/0}$	m_D	$\frac{m_D}{0/0}$	m_c	$\frac{m_c}{0/0}$	m_a	$\frac{m_a}{0/0}$	m_r	$\frac{m_e}{0/0}$
0,09	9,2	0,01	19,9	0,25	15,7	0,09	0,7	0,04	2,05

$(A + D)$ max. = 1,127. $(A + D)$ min. = 0,947.

gestalt ist aber nicht so groß, daß die Bedingungen des Widerstandsgesetzes nicht erfüllt wären.

Die Quotienten e/A ergeben Werte, die unterhalb der von der Elektronentheorie verlangten Grenzen liegen; die Schwankungen derselben sind so groß, daß von einem Mittelwert schwer die Rede sein kann.

Die errechneten Ladungen ergeben Werte, die tief unter dem Elektronenwerte liegen, und erreichen eine untere Grenze von $1{,}04 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh., also einen Wert, der kleiner ist als ein Viertel des Elektrons.

Selbstverständlich gilt die ganze Überlegung, wie auch Ehrenhaft auf dem Internationalen Physikertag in Como 1927 betont hat, nur unter der Voraussetzung, daß die Extrapolation des hier wieder behandelten Widerstandsgesetzes für kleinere Radien als $3 \cdot 10^{-5}$ cm gilt.

Wien, Drittes Physikalisches Institut der Universität.

Bestimmung des Widerstandsgesetzes an submikroskopischen Platin-Probekörpern der Größenordnung 10^{-5} cm.

Von **S. Virtel** in Wien.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1929.)

Im Ehrenhaftschen Kondensator wurden Platinteilchen der Größenordnung 10^{-5} cm nach der Evakuierungsmethode untersucht. Es gelang dabei zum ersten Male im elektrischen Flammenbogen Platin-Probekörper zu erzeugen, die reguläre Struktur und Beschaffenheit aufweisen. Die $A^2\sigma$-Werte sind bei allen diesen Partikeln dem spezifischen Gewichte von Platin proportional. Die Resultate der Messungen wurden dann nach einem linearen (Stokes-Cunninghamschen) und einem exponentiellen Gesetz (Knudsen-Weberschen) ausgewertet. In beiden Fällen zeigen die elektrischen Ladungen wesentliche Unterschreitungen; durch eine angeschlossene Fehlerrechnung wird der Beweis erbracht, daß diese nicht durch Versuchsfehler verursacht werden. Die — nach den Methoden der Ausgleichsrechnung — gewonnenen Mittelwerte für $A^2\sigma$ und A liegen in den theoretisch postulierten Grenzen.

§ 1. Einleitung. Die in den letzten Jahren ausgeführten Messungen führten zur einheitlichen Bestimmung der Konstanten des Widerstandsgesetzes für verschiedene Substanzen. Nachdem bereits Messungen an festen und flüssigen Kugeln geringer Dichte veröffentlicht wurden, sollten nun Untersuchungen an Kugeln hoher Dichte, an Edelmetallen, ausgeführt werden. Eine solche Arbeit an submikroskopischen Silberpartikeln erschien bereits im letzten Jahre. In weiterer Folge fiel die Wahl auf Platin; nicht allein wegen des großen spezifischen Gewichtes, sondern vielmehr infolge des Umstandes, daß trotz mehrmaliger Verwendung von submikroskopischen Platinteilchen zu Messungszwecken bis jetzt keine einheitlichen Resultate erzielt werden konnten.

F. Ehrenhaft* beobachtete nach der Schwebemethode mehrere Pt-Probekörper bei Atmosphärendruck und fand dabei wesentliche Unterschreitungen der elektrischen Ladungen.

Infolge verbesserter Beobachtungstechnik gelang es in weiterer Folge Edgar Meyer und Walther Gerlach** dasselbe Materieteilchen bei mehreren Drucken zu messen. In den drei elektrisch zerstäubten, nach der neuen Evakuierungsmethode bei zwei bis drei Unterdrucken ge-

* F. Ehrenhaft, Wien. Ber. **119** [2a], 815, 1910; Phys. ZS. **11**, 619, 1910.

** E. Meyer und W. Gerlach, Ann. d. Phys. **45**, 177, 1914; **47**, 227, 1915; J. Elster und H. Geitel-Festschrift, April 1915, S. 196; Phys. ZS. **22**, 615, 1921.

messenen Pt-Partikeln untersuchten sie die Konstanz der einzelnen Radien unter Zugrundelegung acht verschiedener Widerstandsgesetze und fanden „einen systematischen Gang der Radien mit dem Druck des umgebenden Gases. Diese Abhängigkeit vom Druck verschwindet, wenn für die Pt-Teilchen etwa das halbe spezifische Gewicht des reinen Platins angenommen wird." — So zogen sie aus unregulären Probekörpern ($A = 0{,}6$ oder $\sigma = 11{,}56$) den Schluß, „daß wahrscheinlich die bisher angegebenen Widerstandsgesetze für derartig hergestellte Pt-Teilchen keine Gültigkeit besitzen". — Die Unhaltbarkeit dieser Überlegungen bewies bereits an demselben Messungsmaterial K. Konstantinowsky*, indem er auf eine Reihe von theoretischen Vernachlässigungen hinwies. Nun wird gezeigt, daß auch Versuchsmängel bestanden, da bei entsprechender Anordnung leicht reguläre Partikeln zu erzeugen sind, die allen Widerstandsgesetzen entsprechen.

Längere Messungen an Platin führte R. Bär aus. Er untersuchte zuerst** sechs im Wechselstrom und neun im Kontaktfunken des elektrischen Gleichstromes erzeugte Pt-Teilchen; nachher*** ergänzte er sein Beobachtungsmaterial durch weitere Messungen an 27 nur im Wechselstrom zerstäubten Pt-Probekörpern. Alle Teilchen wurden bei mehreren Unterdrucken beobachtet. Diese ausführlichen Messungen ergaben für submikroskopische Pt-Probekörper unwahrscheinlich kleine Dichten, zwischen 0,18 und 8,52, weisen also Unterschreitungen auf, welche um viele hundert Prozent von der normalen Pt-Dichte abweichen. Er zieht daraus den Schluß, „daß diese Teilchen gewaltige Abweichungen von der Kugelgestalt oder eine schwammartige Struktur zeigen (Perrin). Es ist also prinzipiell unzulässig, an solchen Metallteilchen Absolutmessungen ihrer elektrischen Ladung nach der Ehrenhaft-Millikanschen Methode vorzunehmen" (S. 398). — Da es ihm nicht gelang reguläre Probekörper zu bekommen, und da auch keiner von den vielen Autoren, die sich schon früher mit zerstäubten Edelmetallpartikeln beschäftigten, bis dahin zufriedenstellende Ladungsmessungen ausführen konnte, nahm er an, daß alle diese Beobachtungen an irregulärem Material vor sich gingen und daß die elektrischen Ladungsunterschreitungen nur durch falsche Annahme über die Dichte von gemessenen Materieteilchen verursacht werden. Daß diese Annahme nicht zutrifft, beweist die inzwischen erschienene Arbeit

---

* K. D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **48**, 57, 1915; **49**, 881, 1916.
** R. Bär, ebenda **59**, 393, 1919.
*** Derselbe, ebenda **67**, 157, 1922.

von O. Trauner*, wo im elektrischen Lichtbogen erzeugte Silberteilchen bei regulärem $A^2\sigma$ der Metallprobekörper große Unterschreitungen des Elementarquants aufweisen. Über elektrisch zerstäubte Pt-Partikeln wird im weiteren die Rede sein.

Gelegentlich seiner Untersuchungen an Nebelteilchen bei Überdruck unterzog K. Wolter** auch 67 verschiedene Pt-Probekörper Beobachtungen bei einem Druck von 1 und 5 Atmosphären, konnte aber die Ladungsmessungen nie an ein und demselben Teilchen ausführen. Aus dem Vergleich der Größe einzelner Ladungen, die er jeweils beim Atmosphärendruck berechnete, mit der Größe der Subelektronen, die er an anderen Teilchen desselben Materials im komprimierten Gase gefunden hatte, fand er, daß diese vom Gasdruck unabhängig sind, was als Beweis der Gültigkeit des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes anzusehen ist. Die auftretenden Unterschreitungen erklärt er mit unregelmäßiger Dichte des beobachteten Materials. Tatsächlich scheinen einerseits das sehr ausgedehnte Radienintervall (von 2 bis $45 \cdot 10^{-6}$ cm), andererseits die ganz minimalen Ladungswerte vieler Teilchen (in der Größenordnung 10^{-11}) diese Annahme zu bekräftigen.

Solchen Beobachtungen über unregelmäßige Gestalt der Probekörper standen Behauptungen anderer Forscher gegenüber, die an der kugelförmigen Form von Edelmetallpartikeln nicht zweifelten***. Dieselhorst und Freundlich**** bestätigen, daß die nach der Methode der Schlierenbildung in Lösungen von ihnen untersuchten Pt-Teilchen, die nach dem Bredigschen Verfahren suspendiert waren, sich als vollkommen kugelförmig erwiesen. Auch die von Calatroni† ausgeführten spektralphotometrischen Absorptionsmessungen, die nach der Gansschen Theorie zur Bestimmung der Gestalt von Kolloidteilchen ausgewertet wurden, ergaben, daß Pt-Teilchen, sowohl elektrisch zerstäubt als auch auf rein chemischem Wege erzeugt, Kugelgestalt besitzen. K. Konstantinowsky†† fertigte Mikrophotographien von Pt-Partikeln, die er durch Zerstäuben des Elektrodenmaterials in der Luft bekam, an und bestätigte vollkommen die vorliegenden Untersuchungen. Die von ihm veröffent-

---

* O. Trauner, ZS. f. Phys. **46**, 237, 1927.

** K. Wolter, ebenda **6**, 339, 1921.

*** In den nachfolgenden Angaben sind nur die Platin betreffenden Arbeiten erwähnt.

**** H. Dieselhorst und H. Freundlich, Phys. ZS. **17**, 117, 1916.

† R. Gans und R. Calatroni, Ann. d. Phys. **61**, 465, 1920.

†† K. D. Konstantinowsky, ebenda **49**, 893, 1916.

lichten Aufnahmen lassen keinen Zweifel über angenäherte Kugelgestalt der zerstäubten Pt-Teilchen zu.

Diese entgegengesetzen Behauptungen und Erfahrungen sollten nun in der vorliegenden Arbeit aufgeklärt werden. Es wurden zu diesem Zwecke an elektrisch zerstäubten Pt-Teilchen der Größenordnung 10^{-5} cm Messungen durchgeführt, in deren Verlaufe 29 Probekörper bei mehreren Unterdrucken ausgemessen wurden*. Über die Resultate wird in den nächsten Abschnitten ausführlich berichtet.

§ 2. Versuchsanordnung. Die vorliegenden Messungen wurden in einem Ehrenhaftschen Kondensator (Plattendurchmesser etwa 10 mm) bei einer Plattenentfernung von 2,2 mm ausgeführt. Wie in den Arbeiten Ehrenhafts und seiner Schüler ausführlich berichtet wurde**, beruht der wesentliche Meßvorgang darauf, daß die im Dunkelfelde des Kondensators befindlichen Materieteilchen senkrecht zur Beleuchtungsrichtung beobachtet werden. Als Untersuchungsmaterial kam Platin zur Verwendung, welches durch Überspringen des elektrischen Funkens zerstäubt wurde. Die Teilchen wurden nun im Strome sorgfältig gereinigten*** Stickstoffs in die Beobachtungskammer zwischen den horizontal parallelen Platten des Kondensators geleitet und sodann die Fallgeschwindigkeiten eines Probekörpers unter dem Einfluß der Schwere, sowie seine Steiggeschwinkeiten in einem elektrischen Felde von bekannter Intensität gemessen. Durch langsames Auspumpen des Gases — nach der schon beschriebenen Methode**** — war es möglich, das betreffende Teilchen bei verschiedenen Unterdrucken (bis 100 mm Hg) zu messen, wobei am Schluß der Messung Wert darauf gelegt wurde, denselben Probekörper — nach Einlassen von Gas in den Kondensator — wieder beim Atmosphärendruck zu beobachten. Die gleichen Geschwindigkeiten waren dann nämlich ein sicherer Beweis für die Massenkonstanz während der ganzen Dauer der Messung.

---

* Die 66 Druckseiten umfassenden Protokolle der Messungen können wegen Platzmangel hier nicht zum Abdruck gebracht werden. Sie befinden sich im III. Physikalischen Institut der Universität Wien und stehen jedermann zur Einsicht frei.

** Z. B.: F. Ehrenhaft, Wien. Ber. **123** [2a], 53, 1914; Ann. d. Phys. **44**, 657, 1914; Ehrenhaft-Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **63**, 773, 1920; J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.

*** Die Anordnung zum Reinigen und Trocknen des Gases ist angegeben: z. B. F. Ehrenhaft, l. c. 1914, S. 17; Ehrenhaft-Konstantinowsky, l. c. S. 807; E. Wasser, ZS. f. Phys. **27**, 203, 1924.

**** Z. B.: J. Mattauch, l. c. S. 447 und 454; S. Kwartin, ZS. f. Phys. **38**, 600, 1926.

Als Lichtquellen wurden zwei Siemens-Schuckertsche Kohlenbogenlampen von etwa 15 Ampere Stromstärke als Beleuchtungsobjektiv des Mikroskops Reichert 3 benutzt.

Die Ablesungen der auf elektromagnetisch auslösbaren Sekundenuhren jeweilig gestoppten je 20 Fall- und 20 Steigzeiten wurden — der Ehrenhaftschen Anordnung entsprechend — unabhängig vom Beobachter ausgeführt. Ebenso die Ablesungen der meßbaren Größen, wie Spannung, Druck und Temperatur, die überdies immer zweimal — am Anfang und Ende einer jeden Messung — gemacht wurden, um sich vor etwaigen Störungen zu schützen*.

Der elektrische Lichtbogen wurde anfangs mit verschiedenen Stromstärken von 3 bis 15 Amp. (bei einer 110 Volt-Gleichstromspannung) erzeugt; im weiteren Verlaufe der Arbeit jedoch nur mit 10 bis 11 Amp., da es sich zeigte, daß die bei dieser Stromstärke gewonnenen Pt-Teilchen, die sofort nach erfolgter Zerstäubung in den Kondensator eingelassen wurden, immer angenäherte Kugelgestalt hatten. Diese beobachtete Erfahrungstatsache legt die Vermutung nahe, daß wahrscheinlich bei der elektrischen Zerstäubung oder zumindest im ersten Moment ihres Einsetzens unter gegebenen Bedingungen, die für das untersuchte Material charakteristisch sind, immer reguläre Teilchen entstehen, die erst später — wenn auch in kurzer Zeitspanne — im Zerstäubergefäß zu aus Kugeln zusammengesetzten Gebilden koagulieren. Zur Bekräftigung dieser Beobachtung wurden Versuche angestellt, die im Endresultat ergaben, daß etwa fünf Minuten nach erfolgter Zerstäubung nur vereinzelte Teilchen im Kondensator noch vorhanden waren, die eine dem spezifischen Gewicht von Platin entsprechende Fallgeschwindigkeit hatten (was als Kriterium für angenäherte Kugelgestalt dienen kann), während nach Ablauf von etwa zehn Minuten kein einziges von den unzähligen Teilchen im Gesichtsfelde den gestellten Anforderungen entsprechen konnte.

Diese Erklärung wäre auch auf die Arbeiten von R. Bär** anzuwenden, welcher gelegentlich seiner Pt-Messungen nur Partikeln finden konnte, deren ausgerechnete Dichte ganz selten Werte über ein Sechstel der normalen Pt-Dichte ergab. Es ist also anzunehmen, daß entweder die Stromstärke bei der Zerstäubung eine viel zu geringe war — genaue diesbezügliche Mitteilungen wurden von Bär nicht veröffentlicht — oder

---

* Für die Mitarbeit und Ausführung sämtlicher Ablesungen während der viele Monate andauernden Messungen bin ich dem Herrn cand. phil. Ernst Reeger zum herzlichen Dank verpflichtet.

** R. Bär, Ann. d. Phys. 67, 157, 1922.

auch, daß die Teilchen lange nach der Zerstäubung zur Messung herangezogen worden sind, nachdem sie bereits im Zerstäubergefäß koaguliert hatten. Diese Annahmen erscheinen desto wahrscheinlicher, da Bär* selbst in seiner früheren Arbeit angibt, daß Pt-Teilchen, welche mit einer scheinbaren Dichte von 0,5 bis 1,5 sehr häufig zu beobachten waren, infolge ihrer kleinen Fallgeschwindigkeit erst ziemlich lange nach dem Überspringen des elektrischen Funkens ins Gesichtsfeld des Fernrohres kamen. Ähnliches wurde in den vorliegenden Messungen auch beobachtet. Immer erschienen zuerst sofort nach der Zerstäubung vereinzelte Probekörper von großer Fallgeschwindigkeit in rascher Nacheinanderfolge im Kondensator, und erst bedeutend später kamen ins Gesichtsfeld in großer Menge viel langsamer fallende Teilchen.

Alle Probekörper, die in die Beobachtungskammer gelangten, waren immer geladen. Vermittelst eines Radiumpräparates wurden sie auf die kleinste Ladung gebracht. Etwaige spontane, oft vorkommende Ladungszunahmen oder gänzliche Abladungen wurden im Laufe der Messung in der Regel auf dieselbe Weise behoben. Nur bei Partikeln von sehr kleiner Kapazität oder bei tiefen Unterdrucken wurden Messungen mit mehreren Elektronen vorgenommen. Die ganzzahligen Verhältnisse sind aus der Tabelle der Schwebespannungen ersichtlich. Besonders klar kommt dies zum Vorschein beim Probekörper Nr. 37, wo sowohl die Grundladung als auch eine doppelte, drei-, vier- und fünffache gemessen werden konnten, sowie beim Teilchen Nr. 39, wo bis zur sechsfachen Ladung gute Übereinstimmung gefunden wurde. Diese Beobachtung deckt sich vollkommen mit den Mitteilungen von Wolter** über seine Pt-Messungen.

§ 3. Ausgleich nach dem linearen Gesetz. Als unmittelbares Resultat der Messungen ergaben sich Kurvenscharen, welche die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge l von der Fallgeschwindigkeit v_f darstellen. Da die Teilchen nur unter dem Einfluß der Schwere fallen, ist ihre Fallgeschwindigkeit

$$v_f = m g . B, \tag{1}$$

wobei m die Masse, g die Erdbeschleunigung und B die Beweglichkeit ist. Dieser letzte Proportionalitätsfaktor, für Kugeln und Flüssigkeiten von Stokes zu $B = \frac{1}{6 \pi \mu a}$ angegeben, wurde später von Cunningham

* R. Bär, Ann. d. Phys. **59**, 393, 1919.
** K. Wolter, ZS. f. Phys. **6**, 351, 1921.

für Gase — wo die Beweglichkeit nicht nur eine Funktion des Teilchenradius a, sondern auch eine der mittleren freien Weglänge l ist — ergänzt zu:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a} \cdot \left[1 + A_1 \frac{1}{a} + A_2 \left(\frac{1}{a}\right)^2 + \cdots\right]. \tag{2}$$

Hier ist A eine Konstante, die bei einem Teilchenradius, der klein gegen die mittlere freie Weglänge ist, um 1,0 liegen soll. Setzt man nun unter Annahme der Kugelgestalt und molarer Dichte — was sowohl von Ehrenhaft als auch seinen Schülern auf verschiedenen Wegen bewiesen wurde* — das Gewicht des Teilchens $mg = \frac{4}{3} a^3 \pi \sigma g$ in die Gleichung (1) ein, dann erhalten wir

$$v_f = \frac{2\sigma g}{9\mu} \cdot (a^2 + A a l), \tag{3}$$

als lineare Beziehung zwischen der Fallgeschwindigkeit und der mittleren freien Weglänge**. Der Einfachheit halber setzen wir für

$$\frac{2\sigma g}{9\mu} a^2 = \alpha \quad \text{und} \quad \frac{2\sigma g}{9\mu} A a = \beta \tag{4}$$

und benutzen die Gleichung in der allgemeinen Form: $v_f = \alpha + \beta l$. Das entsprechende v_f, l-Kurvendiagramm ist in Fig. 1 a, b dargestellt. Obwohl die eingezeichneten, gemessenen Punkte im allgemeinen recht gut an den betreffenden Kurven liegen, läßt sich doch eine kleine Streuung vereinzelter Punkte nicht verkennen. Dies dürfte auf Störungen der Messung, wie Brownsche Bewegung, Temperaturänderungen usw., zurückzuführen sein. Deshalb wird es für die Genauigkeit der Berechnungen sicherlich von Vorteil sein, wenn man auch die gleichzeitig gemessenen Steiggeschwindigkeiten zur Berechnung heranzieht. Da die Geschwindigkeit bei einer Bewegung im gaserfüllten Raume der einwirkenden äußeren Kraft direkt proportional ist***, bekommen wir****

$$v_s = B.(Ee - mg). \tag{5}$$

---

* Mikrophotographie: F. Ehrenhaft, Wien. Ber. **123** [2a], 53, 1914; Ann. d. Phys. **44**, 657, 1914; Phys. ZS. **16**, 227, 1915; **18**, 352, 1917; Ann. d. Phys. **56**, 1—80, 1918; **56**, 132, 1918; Phys. ZS. **27**, 859, 1926; F. Ehrenhaft und E. Wasser, Phil. Mag. **11**, 30, 1926; ZS. f. Phys. **37**, 820, 1926. — Aus der Farbe der Partikeln: F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **15**, 952, 1914; **16**, 227, 1915. — Aus der Brownschen Bewegung: D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **46**, 261, 1915; Phys. ZS. **16**, 369, 1915.

** R. Bär und F. Luchsinger, Phys. ZS. **22**, 225, 1921.

*** Vgl. F. Ehrenhaft und D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **63**, 773, 1920; Yu Chen Yang, ZS. f. Phys. **26**, 374, 1924; Ann. d. Phys. **76**, 333, 1925.

**** Darin ist $E.e$ die einwirkende elektrische Kraft und $m.g$ das Gewicht des Teilchens.

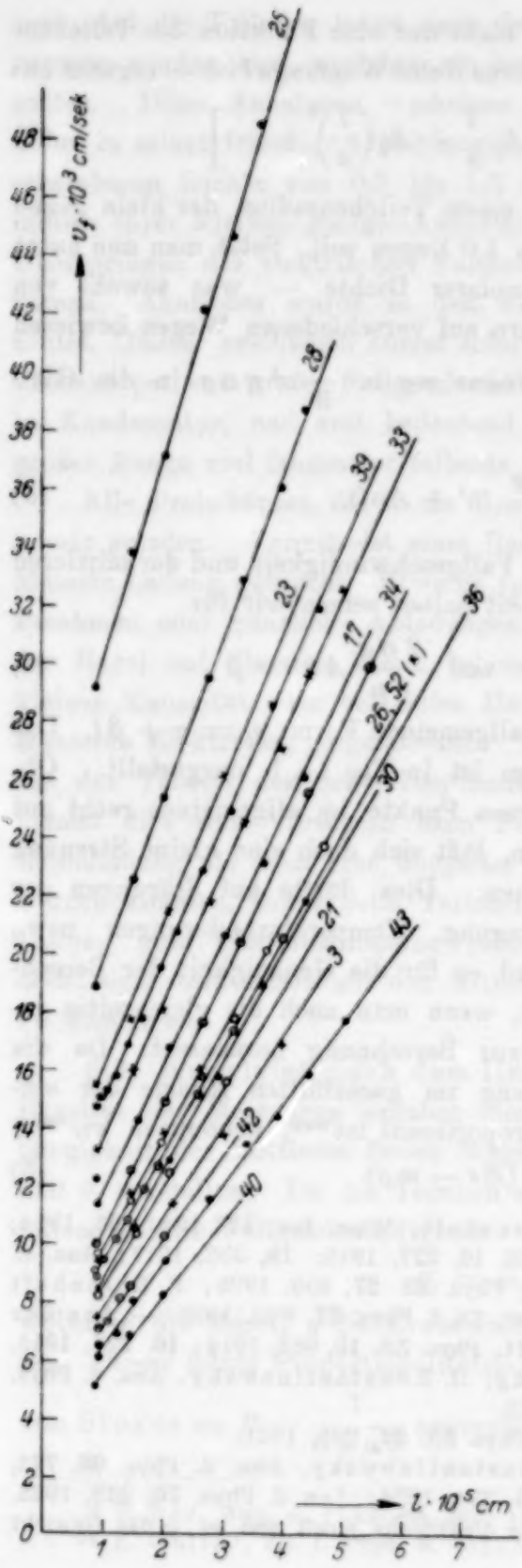

$v_4 \cdot 10^3$ cm/sek
$l \cdot 10^5$ cm
25
28
39
33
23
17
34
36
26
52 (×)
30
21
3
43
42
40

Fig. 1a.

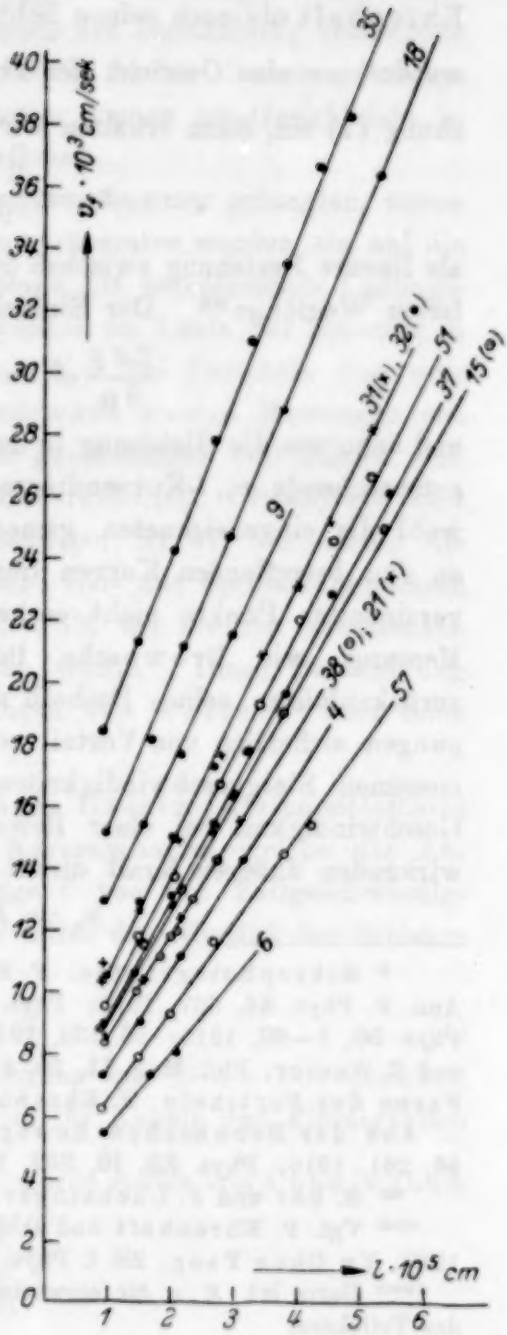

$v_4 \cdot 10^3$ cm/sek
$l \cdot 10^5$ cm
35
18
9
31 (×), 32 (•)
51
37
15 (•)
38 (•); 21 (×)
4
57
6

Fig. 1b.

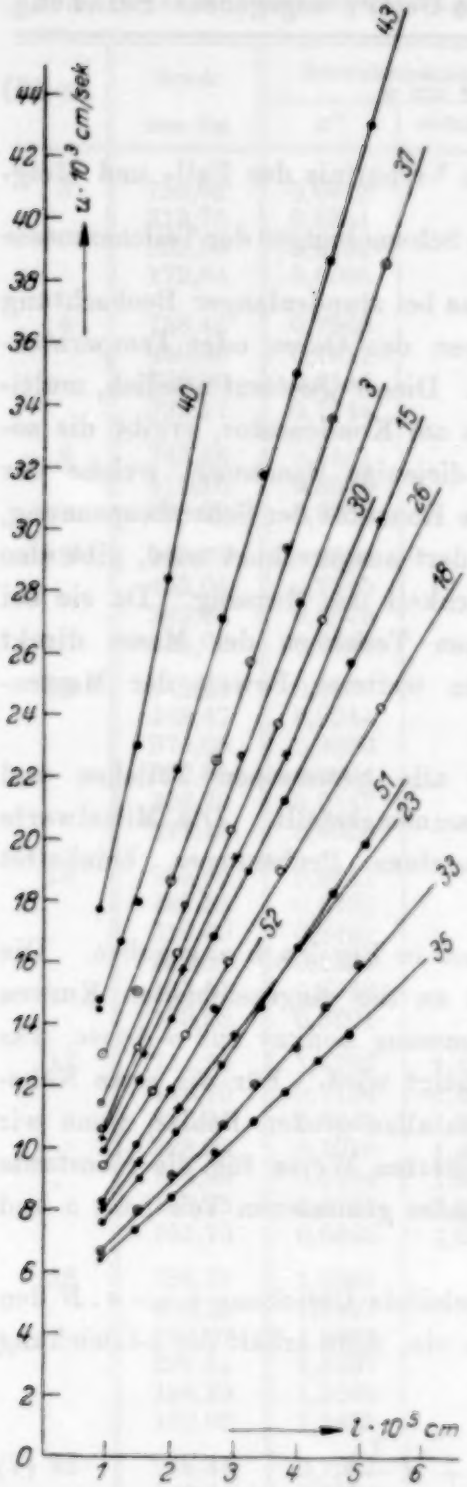

u · 10³ cm/sek
l · 10⁵ cm
43
37
40
3
15
30
26
18
51
23
52
33
35

Fig. 2a.

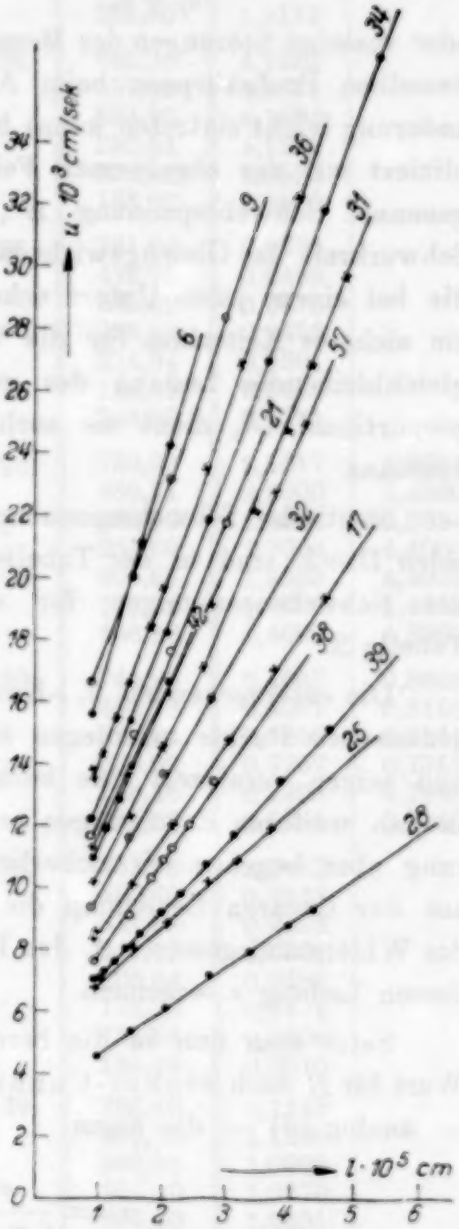

u · 10³ cm/sek
l · 10⁵ cm
34
36
9
31
6
57
21
32
17
42
38
39
25
28

Fig. 2b.

Durch Addition der Gleichungen (1) und (5) und Division durch die bekannte Feldstärke E erhält man die von Sexl† angegebene Beziehung:

$$\frac{v_f + v_s}{E} = B \,.\, e = u, \tag{6}$$

die den Vorteil hat, daß man aus dem Verhältnis der Fall- und Steiggeschwindigkeiten $\frac{v_f}{v_f + v_s}$ sofort etwaige Schwankungen der Teilchenmasse oder sonstige Störungen der Messung (was bei stundenlanger Beobachtung desselben Probekörpers, beim Auspumpen des Gases oder Temperaturänderung leicht eintreten kann) bemerkt. Dieser Quotient nämlich, multipliziert mit der abgelesenen Feldstärke am Kondensator, ergibt die sogenannte Schwebespannung E^*, d. i. diejenige Spannung, welche der Schwerkraft das Gleichgewicht hält. Die Konstanz der Schwebespannung, die bei einem jeden Unterdrucke gesondert ausgerechnet wird, gibt also ein sicheres Kriterium für die Verläßlichkeit des Messung. Da sie bei gleichbleibender Ladung des gemessenen Teilchens der Masse direkt proportional ist, dient sie auch als ein weiterer Beweis der Massenkonstanz.

Sämtliche Schwebespannungen für alle gemessenen Teilchen und jeden Druck sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Mittelwerte der Schwebespannungen für die einzelnen Probekörper beinhaltet Tabelle 2.

Die entsprechenden u, l-Kurven sind in Fig. 2 a, b angegeben. Die gemessenen Punkte schmiegen sich gut an die eingezeichneten Kurven und zeigen vereinzelt eine leichte Krümmung konkav zur u-Achse. was in den weiteren Erwägungen berücksichtigt wird. Für die erste Näherung aber begehen wir sicherlich keinen allzu großen Fehler, wenn wir aus der linearen Beziehung die angenäherten Werte für die Konstante des Widerstandsgesetzes A, den Radius jedes gemessenen Teilchens a und dessen Ladung e berechnen.

Setzt man nun in die bereits abgeleitete Gleichung $u = e \,.\, B$ den Wert für B nach Stokes-Cunningham ein, dann erhält die u-Gleichung — analog (3) — die Form

$$u = \frac{e}{6\,\pi\,\mu\,a} \cdot \left(1 + A\,\frac{1}{a}\right), \tag{7}$$

† Th. Sexl, ZS. f. Phys. **26**, 371, 1924.

Tabelle 1.

Ausweis der Schwebespannungen E^* für alle Teilchen und jeden Druck.

Pk-Nr.	Druck	Schwebespannung		Pk-Nr.	Druck	Schwebespannung	
	mm Hg	E^*	reduziert		mm Hg	E^*	reduziert
3	755,02	0,6418		23	755,54	1,9142	
	313,76	0,6351			460,99	1,8672	
	223,59	0,6132			323,66	1,8965	
	172,84	0,6065			228,60	1,9174	
4	738,48	0,7960		25	761,75	4,1661	
	450,56	0,7811			457,53	4,1661	
	326,20	0,8146			334,86	4,1604	
	222,17	0,7744			257,54	4,1206	
					218,90	4,0523	
6	745,96	0,3481			188,22	4,0580	
	418,16	0,3515					
	338,20	0,3288		26	761,04	0,9772	
					472,75	0,9499	
9	751,73	0,7819			345,09	0,9473	
	453,04	0,7745			258,99	0,9455	
	325,94	0,7633			214,94	0,9361	
	235,08	0,7646			184,85	0,9403	
					144,60	0,9221	
12	742,98	0,9309					
	448,47	0,9244		28	750,99	2,1817	4,3634
	374,08	0,9050			459,71	2,2000	4,4000
	331,55	0,9034			335,70	2,1942	4,3884
	256,79	0,9147			251,69	2,2004	4,4008
	221,46	0,8985			205,64	1,4685	4,4055
					175,24	1,4686	4,4058
15	753,96	0,8421			158,82	1,4602	4,3806
	447,56	0,8732					
	316,40	0,8421		30	744,24	0,4049	0,8098
	229,81	0,8329			454,73	0,4081	0,8162
	183,51	0,8348			328,04	0,7856	0,7856
	130,28	0,8201			236,02	0,7757	0,7757
					188,45	0,7998	0,7998
17	751,90	1,4783	1,4783		157,96	0,8055	0,8055
	448,70	0,7134	1,4268				
	321,91	0,6948	1,3896	31	751,86	1,0412	
	228,99	0,7010	1,4020		460,70	0,9245	
	184,99	0,6784	1,3568		331,68	0,9152	
	153,23	0,6737	1,3474		247,32	0,9301	
	751,76	0,6925	1,3850		202,86	0,9488	
					172,32	0,9474	
18	726,72	1,5361			154,93	0,9406	
	404,25	1,5457			135,18	0,9510	
	317,07	1,5528					
	237,21	1,5337		32	756,10	1,1142	
	186,29	1,5265			469,76	1,1200	
	132,09	1,5433			348,98	1,0999	
					254,40	1,0870	
21	746,44	0,7241			254,40	1,0651	
	746,44	0,7204					
	442,09	0,7133		33	755,22	2,0143	
	322,90	0,7133			467,16	1,9919	
	231,47	0,7166			338,79	2,0065	

Pk-Nr.	Druck	Schwebespannung		Pk-Nr.	Druck	Schwebespannung	
	mm Hg	E^*	reduziert		mm Hg	E^*	reduziert
33	244,70	2,0351		39	622,46	0,7012	2,1036
	207,62	2,0374			556,69	0,6989	2,0967
	175,33	2,0294			482,64	0,7023	2,1069
	156,04	2,0294			414,97	0,7077	2,1231
	138,74	2,0426			414,97	0,5315	2,1260
					346,58	0,4253	2,1265
34	749,80	0,8176			303,16	0,4253	2,1265
	468,34	0,8125			260,12	0,4304	2,1520
	339,98	0,8193			220,06	0,4244	2,1220
	257,50	0,8108			180,48	0,4253	2,1265
	191,57	0,8091			150,69	0,3528	2,1168
	156,04	0,8022					
	130,28	0,7954		40	767,18	0,2962	
					474,46	0,2972	
35	759,16	1,4345	2,8690		344,56	0,2851	
	470,83	1,4371	2,8742		767,18	0,2851	
	342,64	0,9573	2,8719				
	256,19	1,4216	2,8432	42	755,64	0,6534	
	213,32	1,4293	2,8586		627,98	0,6203	
	182,72	1,4250	2,8500		536,67	0,6371	
	161,08	1,4302	2,8604		468,01	0,6119	
	145,50	1,4044	2,8088		337,08	0,6136	
36	757,30	0,6593	0,6593	43	753,91	0,4375	0,4375
	473,48	0,6396	0,6396		558,22	0,2088	0,4176
	345,64	0,6365	0,6365		467,19	0,4503	0,4503
	261,88	0,6345	0,6345		336,38	0,4239	0,4239
	216,79	0,6391	0,6391		249,26	0,4261	0,4261
	171,74	0,6354	0,6354		205,39	0,2110	0,4220
	384,82	0,6366	0,6366		176,27	0,2048	0,4096
	555,93	0,6475	0,6475		155,33	0,2038	0,4076
	640,66	0,6446	0,6446		137,28	0,2052	0,4104
	764,95	0,2197	0,6591		753,43	0,2135	0,4270
37	769,21	0,6883	0,6883	51	750,64	1,2688	1,2688
	474,44	0,7049	0,7049		466,64	1,3207	1,3207
	347,04	0,7136	0,7136		335,14	0,6456	1,2912
	347,04	0,3388	0,6776		249,10	0,6584	1,3168
	260,00	0,2260	0,6780		204,08	0,6648	1,3296
	260,00	0,1347	0,6735		174,06	0,6692	1,3384
	213,60	0,1682	0,6728		152,73	0,6713	1,3426
	183,56	0,1668	0,6672		136,41	0,6735	1,3470
	154,21	0,1709	0,6836				
	128,74	0,1695	0,6780	52	759,60	1,1709	1,1709
38	761,94	1,0895			474,46	0,3851	1,1553
	471,91	1,1000			342,87	0,3851	1,1553
	341,77	1,0979			257,50	0,3663	1,0989
	254,94	1,0706					
	296,44	1,0832		57	766,53	0,6132	0,6132
	326,27	1,0727			469,37	0,1283	0,6415
	378,67	1,0853			346,34	0,1610	0,6440
					263,43	0,1363	0,6815
39	760,44	1,0713	2,1426		185,51	0,1283	0,6415
	693,68	1,0662	2,1324		165,29	0,1240	0,6200

wobei nach Berücksichtigung der Kugelgestalt des Probekörpers die beiden Koeffizienten dargestellt werden können in der Form:

$$\frac{e}{6\pi\mu a} = \frac{2\sigma g}{9\mu E^*} a^2 = \alpha, \tag{8a}$$

$$\frac{e}{6\pi\mu a^2} = \frac{2\sigma g}{9\mu E^*} A a = \beta. \tag{8b}$$

Im allgemeinen liefert aber der Ansatz $u = \alpha + \beta l$ so viele Gleichungen, als Punkte von dem betreffenden Teilchen gemessen wurden. Die ausgeglichenen Werte werden gewonnen aus der Ausgleichsrechnung nach der Gaußschen Methode der kleinsten Quadrate zu:

$$\alpha = \frac{\Sigma l^2 \Sigma u - \Sigma l \Sigma l u}{n \Sigma l^2 - (\Sigma l)^2} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{n \Sigma l u - \Sigma l \Sigma u}{n \Sigma l^2 - (\Sigma l)^2}. \tag{9}$$

Gleich an dieser Stelle möge bemerkt werden, daß dieselben Nenner einmal mit dem Zähler Σl^2 für α, das zweite Mal mit dem Zähler n (Anzahl der Punkte, die bei jedem einzelnen Teilchen gemessen wurden) für β die reziproken Werte der Gewichte angeben, von denen in den weiteren Ausführungen die Rede sein wird.

Durch Quadrieren der einzelnen Gleichungen (8) und Division durch die jeweils zweite Gleichung, gelangt man zu:

$$\left.\begin{aligned} A^2\sigma &= \frac{9\mu E^*}{2g} \cdot \frac{\beta^2}{\alpha} \\ \text{und} \qquad \frac{e}{A} &= 6\pi\mu \cdot \frac{\alpha^2}{\beta}, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

zwei Gleichungen, allerdings mit drei Unbekannten, aus denen die gesuchten Absolutwerte berechnet werden können. Zu diesem Zwecke müssen wir für eine der drei Größen A, e, σ einen bestimmten Wert einsetzen. Die bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiet rechtfertigen dies vollauf. In der Hauptsache handelt es sich darum, ob e konstant anzusetzen ist, oder die beiden anderen Größen als solche anzusehen sind.

Der bekannte Einwand von Ehrenhaft† trifft auch in der vorliegenden Arbeit zu, was aus dem Vergleich der Diagramme 1 und 2 klar hervorgeht. Während nämlich im v_f, l-Diagramm, wo nur die a-Werte als Parameter vorkommen, sämtliche Kurven ohne Schnittpunkte verlaufen, schneiden sich im u, l-Diagramm, wo auch die Ladungen e mitbestimmend sind, die meisten Kurven mehrere Male miteinander. Dies beweist, daß

† F. Ehrenhaft, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1187, 1913; Ann. d. Phys. l. c. S. 75, 1918; Phys. ZS. **21**, 675, 1920; **22**, 617, 1921.

die Konstante, die überall annähernd gleich ist, die normale Reihenfolge der Kurvenscharen, geordnet nach der Größe der Partikelchen, nirgends nennenswert stört; eine solche Störung wird aber verursacht, wenn die e-Werte dazukommen. Nun scheint es plausibel zu sein, daß diese dann nicht gleich sind und ein Ansatz etwa in der Millikanschen Form unbegründet wäre. Würde man dennoch in unserem Falle einen solchen machen, so käme man bei der Mehrzahl der gemessenen Teilchen zu Konstanten A, welche weit die Grenzen überschreiten würden, die sowohl durch die Theorie aufgestellt, als auch durch bisherige experimentelle Untersuchungen bewiesen wurden.

Die zuerst von Cunningham* für die Teilchen unserer Größenordnung theoretisch berechneten Grenzen zwischen $A = 0{,}7$ und 1,7 wurden nachher durch eine lange Reihe weiterer Arbeiten ergänzt. Es wären etwa zu erwähnen: Zerner** und Lenard***, die in ihren Berechnungen die obere Grenze mit 1,58 angeben, ferner Sexl**** und Epstein†, welche, für unseren Fall angewendet, die Grenzen der Konstante des Widerstandsgesetzes zwischen 0,85 und 1,16 ziehen. In seiner letzten Arbeit nimmt Wasser †† an, daß diese beiden Grenzfälle für Probekörper von der Größenordnung der mittleren freien Weglänge stetig und monoton ineinander übergehen.

Die experimentellen Ermittlungen ergaben durchwegs Werte, welche in den engsten von der Theorie postulierten Grenzen liegen†††. Um nur einige einschlägige Arbeiten anzuführen, seien etwa erwähnt: Die Messungen an Wachsteilchen von Mc Keehan††††, die den A-Wert 1,05 aufweisen; an Schellackteilchen von Lee§, wo $A = 1{,}07$ ist; an Ölteilchen von Schidloff und Murzynowska§§: $A = 0{,}88$; an Hg-Partikelchen von Schidloff-Karpowicz§§§, von Targonski§§§§

---

* E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. London (A) **83**, 357, 1910.

** Fr. Zerner, Phys. ZS. **20**, 546, 1919.

*** P. Lenard, Ann. d. Phys. **60**, 329, 1919; **61**, 665, 1920.

**** Th. Sexl, Phys. ZS. **26**, 305, 1925; Ann. d. Phys. **81**, 855, 1926.

† P. S. Epstein, Phys. Rev. (2) **22**, 721, 1923.

†† E. Wasser, ZS. f. Phys. **45**, 561, 1927.

††† Nur bei Messungen an Hg-Kugeln in Luft fand J. B. Derieux eine kleinere Konstante ($A = 0{,}7$). Phys. Rev. **11**, 203, 1918 (vgl. auch die Kritik dieser Ergebnisse von Th. Sexl, ZS. f. Phys. **26**, 371, 1924; Phys. Rev. **26**, (1), 92, 1925).

†††† L. W. Mc Keehan, Phys. ZS. **12**, 707, 1911.

§ Y. J. Lee, Phys. Rev. **4**, 420, 1914.

§§ A. Schidlof und J. Murzynowska, Arch. sc. phys. et nat. **40**, Nov. 1915.

§§§ A. Schidlof und A. Karpowicz, ebenda **41**, Febr. 1916.

§§§§ A. Targonski, ebenda **41**, März 1916.

und von Silvey*, deren unabhängig voneinander ausgerechnete Werte die Konstante zu 0,88 bestimmen. Von den Wiener Arbeiten der letzten Zeit seien hervorgehoben: Messungen an Selen im Stickstoff von Ehrenhaft-Konstantinowsky**, wo $A = 0{,}956 \pm 0{,}019$ ist, von Mattauch-Trebitsch***: $A = 1{,}034 \pm 0{,}091$, von E. Wasser****: $A = 0{,}974 \pm 0{,}006$; Messungen an Öltröpfchen von Mattauch†, wo $A = 0{,}898 \pm 0{,}042$, an der schweren Touletschen Lösung von Ehrenhaft-Wasser††: $A = 0{,}943 \pm 0{,}061$ und Bariumquecksilberjodidlösung von Reiss†††: $A = 0{,}879 \pm 0{,}051$, schließlich an Edelmetallen, Silber von Trauner††††, wo $A = 1{,}07$ und Goldpartikelchen von M. Slopkowitzer§ mit dem A-Wert 1,00.

Diese augenfällige Übereinstimmung der Theorie mit experimentellen Untersuchungen beweist, daß das Fallgesetz mit großer Wahrscheinlichkeit für alle Teilchengrößen bekannt ist. P. Lenard§§ hebt diese Tatsache gelegentlich seiner Überlegungen über die Möglichkeiten des Zusammenstoßes von Probekörpern mit Gasmolekülen hervor und bemerkt auch anschließend, daß die Ehrenhaftschen Subelektronen nicht durch das Nichtzutreffen des verwendeten Widerstandsgesetzes zu erklären seien. Dieselbe Meinung teilt auch R. Bär§§§, der die Dichte der gemessenen Teilchen zu klein findet und sie dafür verantwortlich macht, was durch die vorliegenden Messungen widerlegt wird. Wenn wir noch am Ende den sicher richtigen Einwand von Ehrenhaft§§§§ hervorheben, daß man nicht die atomistische Struktur der Elektrizität voraussetzen darf, wenn man eben bestrebt ist, die Größe der elektrischen Ladung zu bestimmen, wird es verständlich, daß wir keinen Grund haben, eine konstante Größe

---

* O. W. Silvey, Phys. Rev. **7**, 87, 1916.

** F. Ehrenhaft und K. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **63**, 773, 1920.

*** J. Mattauch und H. Trebitsch, ZS. f. Phys. **39**, 607, 1926.

**** E. Wasser, ZS. f. Phys. **45**, 561, 1927.

† J. Mattauch, ebenda **32**, 439, 1925.

†† F. Ehrenhaft und E. Wasser, ebenda **37**, 820, 1926.

††† M. Reiss, Z. f. Phys. **39**, 623, 1926.

†††† O. Trauner, ebenda **46**, 237, 1927.

§ Siehe F. Ehrenhaft, ebenda **45**, 557, 1927.

§§ P. Lenard, l. c. 1919, S. 335.

§§§ R. Bär, l. c. 1922, S. 166: „In dem einzigen Falle, wo wir Ladungsunterschreitungen begegnen werden, nämlich bei Pt-Teilchen, diese durch die ganz falsche Dichte der Partikeln und nicht durch ein falsches Widerstandsgesetz verursacht sein müssen."

§§§§ F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **12**, 264, 1911; Ann. d. Phys. **56**, 1—80, 1918 („Über die Teilbarkeit der Elektrizität"); Phys. ZS. **22**, 617, 1921 (Diskussion des Vortrages von Bär auf dem Deutschen Physikertag in Jena 1921).

für e festzulegen. Die Konstante des Widerstandsgesetzes würde dann nämlich Werte erreichen, welche in der überwiegenden Mehrzahl zwischen 1,2 und 2,6 liegen müßten.

Es bliebe also entweder die Konstante A als bekannt oder die Dichte σ der zerstäubten Teilchen gleich der des molaren Materials anzunehmen. In beiden Fällen würden jedoch die Ladungen dieselben Unterschreitungen zeigen und die jeweils zu berechnende zweite Größe eine Schwankung bis etwa 10 % aufweisen. Nun stehen uns aber Anhaltspunkte zur Verfügung, welche von den genannten zwei Größen (A, σ) als konstant zu betrachten ist. Einerseits scheint es nämlich sehr unwahrscheinlich zu sein, daß ein derart inertes Element, wie Platin, im Flammenbogen irgendwelche chemische Veränderungen erleiden sollte, die eventuell zur Beobachtung herangezogen werden könnten; andererseits aber waren wir bestrebt, durch langandauernde Untersuchungen über die Zerstäubungsmethoden die möglichste Sicherheit über die Kugelgestalt der beobachteten Teilchen zu erreichen. Da überdies keine Stickstoffverbindungen des zerstäubten Platins bekannt sind, ist kein triftiger Grund anführbar, weswegen die Dichte der Teilchen nicht jener des molaren Materials gleich sein sollte. Auf Grund dieser Überlegungen nun setzen wir in die bereits bekannten Gleichungen (8) und (10) die normale Platindichte ein und berechnen die gesuchten Absolutwerte zu:

$$A = \sqrt{\frac{9\,\mu\,E^*}{2\,g\sigma}\cdot\frac{\beta^2}{\alpha}}, \qquad a = \sqrt{\frac{9\,\mu\,E^*}{2\,g\sigma}\cdot\alpha}, \qquad e = 6\,\pi\,\mu\,a\,.\,\alpha. \tag{11}$$

Die entsprechenden Werte für $A^2\sigma$ und e/A sind in Tabelle 2 angegeben. Daselbst befinden sich auch die Daten, von denen diese beiden Größen abhängen. Die $A^2\sigma$-Werte schwanken sichtlich regelmäßig um 21,4 — die normale Dichte von Platin, während die e/A-Werte um $3{,}0\,.\,10^{-10}$ elst. Einh. zu liegen scheinen.

In der Tabelle 3 sind die Absolutwerte für A, a und e zusammengestellt. Die berechneten Konstanten des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes schwanken von 0,90 bis 1,17, also in den theoretisch postulierten Grenzen für unsere Größenordnung, und liegen — nach dem bis jetzt benutzten arithmetischen Mittel — klar um 1,0. Die Radien der untersuchten Teilchen füllen das Gebiet zwischen 1,0 und $3{,}0\,.\,10^{-5}$ cm aus und dürften bei Wiederholung derselben Messungen an der gegebenen Versuchsanordnung nur schwerlich nach oben oder nach unten überschritten werden. Kleinere Teilchen, die durch große Brownsche Bewegung sofort erkannt werden, beeinträchtigen eben wegen dieser Be-

Tabelle 2.

Pk-Nr.	1	2	3	4	5	6
	n †	$\alpha \cdot 10^3$	β	$\overline{E^*}$	$A^2\sigma$	$e/A \cdot 10^{10}$
3	4	6,430	524,063	0,6242	21,524	2,617
4	4	4,943	426,299	0,7915	23,493	1,902
6	3	8,327	769,689	0,3428	19,692	2,986
9	4	10,989	579,347	0,7711	19,014	6,900
12	6	5,425	435,059	0,9128	25,710	2,245
15	6	5,884	450,920	0,8409	23,463	2,548
17	7	5,345	307,506	1,3980	19,968	3,082
18	6	5,996	344,427	1,5397	24,594	3,463
21	4	7,067	484,972	0,7164	19,249	3,417
23	4	5,527	264,890	1,8988	19,462	3,826
25	6	5,323	177,715	4,1206	19,739	5,289
26	7	6,039	405,557	0,9455	20,792	2,983
28	7	3,227	137,844	4,3921	20,880	2,506
30	6	5,849	482,177	0,7988	25,635	2,354
31	8	6,619	446,896	0,9499	23,140	3,252
32	4	5,959	370,126	1,1017	20,448	3,183
33	8	4,428	225,957	2,0233	18,885	2,878
34	7	6,873	557,198	0,8096	29,523	2,813
35	8	4,667	187,931	2,8545	17,441	3,845
36	10	7,869	591,937	0,6432	23,125	3,470
37	10	6,979	583,528	0,6838	26,933	2,769
38	7	4,494	317,860	1,0856	19,705	2,108
39	12	4,778	221,032	2,1232	17,528	3,426
40	3	9,024	952,386	0,2909	23,608	2,836
42	5	6,236	503,127	0,6273	19,544	2,564
43	10	8,013	688,930	0,4232	20,237	3,092
51	8	4,488	298,509	1,3194	21,150	2,238
52	4	4,795	355,664	1,1451	24,392	2,144
57	6	5,632	450,265	0,6403	18,609	2,337
Summe:	184				627,483	89,073
				Arithm. Mittel:	21,637	3,071

wegung die Genauigkeit der Messung und sind überdies infolge geringer Lichthelligkeit schwer im Gesichtsfelde zu halten. (Zum Unterschiede von den koagulierten Teilchen, die außerordentlich lichtstark sind, unverhältnismäßig langsam zu ihrer Größe fallen und gar keine Brownsche Bewegung zeigen ††.) Größere Teilchen fallen beim hohen spezifischen Gewicht von Platin immens rasch, so daß sie nicht einmal aufgefangen

† n bedeutet hier die Anzahl der bei verschiedenen Drucken ausgeführten Messungen.

†† Diese Beobachtung stimmt übrigens mit der von Bär gemachten überein, der über Pt-Teilchen berichtet: „Aus ihrer großen Helligkeit konnte man schon vermuten, daß sie nicht die Dichte des Platins haben konnten, da sich aus ihrer Fallgeschwindigkeit dann ein Radius von 0,8 bis $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm ergeben hätte“ [Ann. d. Phys. (4) **59**, 399, 1919]. Auch diese Mitteilung beweist, daß Bär nur unreguläre Probekörper untersucht und verwertet hatte.

werden können. — Die Ladungen zeigen verschiedene Werte, von $1{,}99 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. angefangen, und lassen gar keine Annahme über irgendeine bestehende Gesetzmäßigkeit zu. Auch konnte die von Ehrenhaft* hervorgehobene und von Wolter** bestätigte Abhängigkeit der Ladung vom Volumen des Probekörpers nicht festgestellt werden, da gerade die kleinsten Ladungen nicht mit den kleinsten Radien auftreten.

Tabelle 3.

Absolutwerte und deren Fehler.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pk-Nr.	A	$a \cdot 10^5$	$e \cdot 10^{10}$	$\pm m_A$	$\pm m_A$ %	$\pm m_a$	$\pm m_a$ %	$\pm m_e$	$\pm m_e$ %
3	1,003	1,231	2,625	0,034	3,42	0,080	6,48	0,286	10,89
4	1,047	1,215	1,993	0,047	4,44	0,098	8,08	0,260	13,05
6	0,965	1,037	2,865	0,023	2,33	0,040	3,81	0,166	5,78
9	0,942	1,788	6,519	0,025	2,67	0,078	4,35	0,401	6,15
12	1,096	1,367	2,461	0,052	4,71	0,117	8,54	0,337	13,70
15	1,047	1,366	2,666	0,031	2,93	0,077	5,65	0,256	9,58
17	0,966	1,679	2,977	0,013	1,38	0,038	2,28	0,104	3,51
18	1,072	1,866	3,712	0,014	1,29	0,044	2,35	0,141	3,79
21	0,948	1,382	3,240	0,010	1,04	0,025	1,79	0,088	2,73
23	0,954	1,990	3,649	0,017	1,83	0,058	2,92	0,147	4,02
25	0,960	2,877	5,080	0,024	2,49	0,112	3,88	0,260	5,12
26	0,986	1,468	2,940	0,020	2,00	0,055	3,71	0,179	6,10
28	0,988	2,312	2,475	0,013	1,30	0,051	2,19	0,081	3,25
30	1,094	1,328	2,576	0,017	1,53	0,038	2,89	0,125	4,86
31	1,040	1,540	3,382	0,023	2,18	0,062	4,01	0,226	6,67
32	0,978	1,574	3,112	0,047	4,76	0,125	7,91	0,358	11,51
33	0,938	1,838	2,700	0,017	1,86	0,062	3,35	0,144	5,33
34	1,175	1,449	3,304	0,016	1,39	0,040	2,73	0,155	4,69
35	0,903	2,242	3,471	0,008	0,89	0,034	1,50	0,077	2,23
36	1,040	1,382	3,607	0,014	1,30	0,032	2,31	0,131	3,64
37	1,122	1,342	3,107	0,031	2,78	0,073	5,46	0,291	9,38
38	0,960	1,357	2,022	0,045	4,66	0,110	8,07	0,249	12,33
39	0,905	1,956	3,100	0,011	1,26	0,041	2,07	0,093	2,98
40	1,050	0,995	2,979	0,026	2,46	0,043	4,30	0,201	6,75
42	0,956	1,215	2,514	0,022	2,32	0,046	3,75	0,135	5,38
43	0,972	1,131	3,007	0,014	1,47	0,031	2,78	0,142	4,71
51	0,994	1,495	2,226	0,024	2,38	0,068	4,51	0,168	7,56
52	1,068	1,439	2,289	0,027	2,49	0,060	4,19	0,145	6,35
57	0,933	1,167	2,180	0,036	3,87	0,085	7,29	0,266	12,18
			Summe:		69,43		123,15		194,22
			Durchschnittlicher Fehler:		2,39		4,25		6,70

* F. Ehrenhaft, Wien. Ber. 1914, l. c.; Ann. d. Phys. **44**, 657, 1914; **56**, 1—80, 1918.

** K. Wolter, l. c.

Das Vorhandensein eines einheitlichen Fallgesetzes dokumentiert auch Fig. 3, wo als Abszisse die zusammenhängenden Werte von l/a und als Ordinate die u/α-Werte für ein jedes Teilchen und jeden Druck aufgetragen wurden. Diese erhält man aus der allgemeinen Gleichung

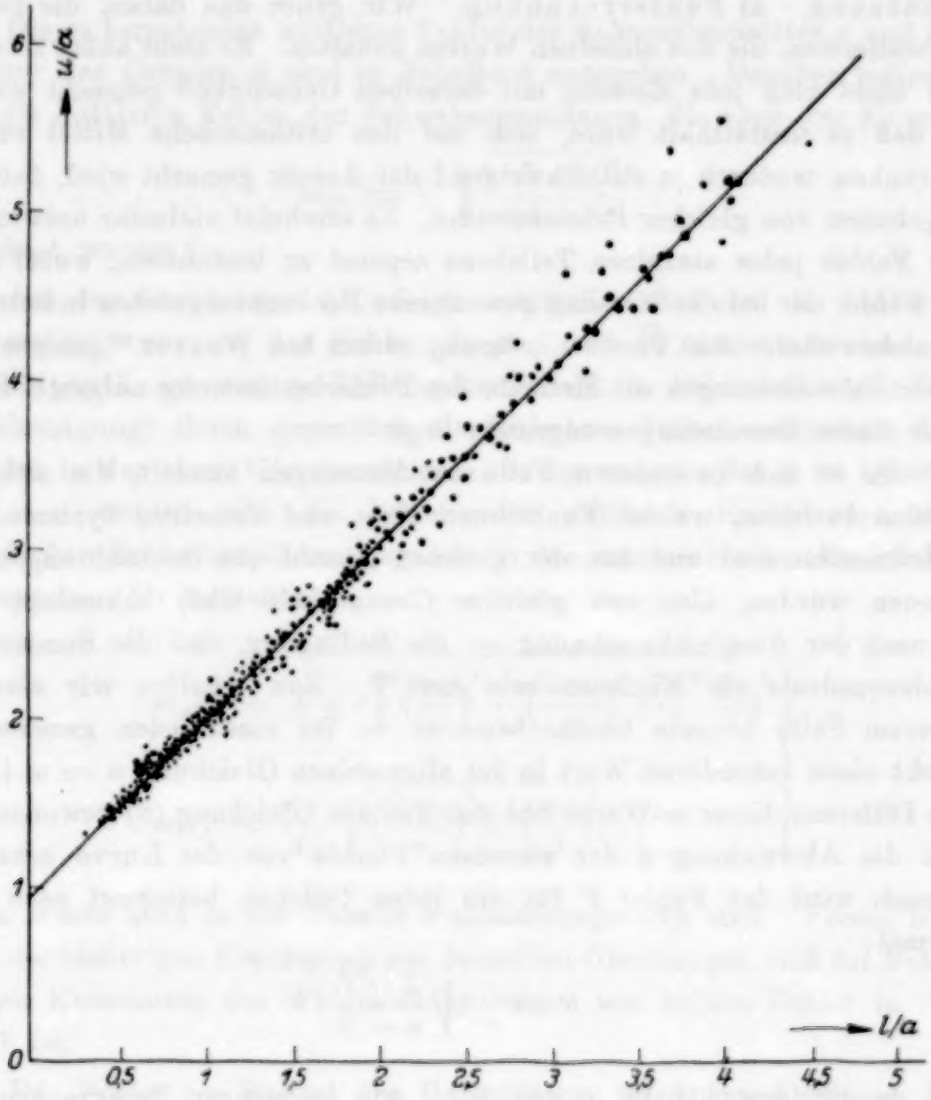


Fig. 3.

$u = \alpha + \beta l$, wenn man beide Seiten der Gleichung mit α dividiert und die Ausdrücke für α und β berücksichtigt, zu:

$$\frac{u}{\alpha} = 1 + A \cdot \frac{l}{a}. \tag{12}$$

Die Punkte scharen sich sehr gut um die gemeinsame, eingezeichnete Kurve und beweisen in weiterer Folge die lineare Abhängigkeit beider Größen voneinander. Die Neigung dieser Geraden entspricht dem Werte

für die Konstante A, von dem im nächsten Paragraphen berichtet wird. Die Streuung der Punkte um die Kurve wird bloß verursacht durch den Fehler der Konstanten einzelner Probekörper.

§ 4. Auswertung der Ergebnisse auf Grund der Fehlerschätzung. a) Fehlerrechnung. Wir gehen nun daran, die Fehler zu bestimmen, die den einzelnen Werten anhaften. Es steht außer Zweifel, daß nicht eine jede Messung mit derselben Genauigkeit gemacht wurde, so daß es unstatthaft wäre, sich auf das arithmetische Mittel zu beschränken, wodurch ja stillschweigend der Ansatz gemacht wird, daß alle Ergebnisse von gleicher Präzision sind. Es erscheint vielmehr notwendig, den Fehler jedes einzelnen Teilchens separat zu bestimmen, wobei auch die Fehler der bei der Messung gewonnenen Beobachtungsdaten in Betracht zu ziehen sind. Aus dieser Erwägung heraus hat Wasser* gelegentlich seiner Selenmessungen die Methode der Fehlerbestimmung aufgestellt, die auch diesen Berechnungen zugrunde liegt.

Da es sich in unserem Falle um Messungen handelt, die sich auf Größen beziehen, welche Funktionen eines und desselben Systems von Unbekannten sind und aus der gleichen Anzahl von Beobachtungen gewonnen wurden, also von gleicher Genauigkeit sind, bekommen wir — nach der Ausgleichsrechnung — die Bedingung, daß die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum sein muß**. Nun erhalten wir aber in unserem Falle — wie bereits bemerkt — für einen jeden gemessenen Punkt einen besonderen Wert in der allgemeinen Gleichung $u = \alpha + \beta l$. Die Differenz dieser u-Werte und der aus der Gleichung (6) gewonnenen, gibt die Abweichung d der einzelnen Punkte von der Kurve bekannt. Danach wird der Fehler F für ein jedes Teilchen berechnet nach der Formel:

$$F = \pm \sqrt{\frac{\Sigma (d)^2}{n-2}} \tag{13}$$

und da die Gewichte für α und β — wie im vorigen Paragraphen berichtet wurde — sich zu:

$$\left.\begin{aligned} p_\alpha &= \frac{n \Sigma l^2 - (\Sigma l)^2}{\Sigma l^2}, \\ p_\beta &= \frac{n \Sigma l^2 - (\Sigma l)^2}{n} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

* E. Wasser, l. c. 1927.

** Vgl. F. R. Helmert, Die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate. 3. Aufl. Leipzig, Verlag B. G. Teubner, 1924.

stellen, bekommen wir für die Fehler in α und β die Beziehungen:

$$m_\alpha = \pm F \cdot \sqrt{\frac{1}{p_\alpha}}; \quad m_\beta = \pm F \cdot \sqrt{\frac{1}{p_\beta}}. \tag{15}$$

Die so berechneten mittleren Fehler des Achsenabschnittes α und der Neigung der Geraden β sind in Tabelle 4 angegeben. Daneben befinden sich die mittleren Fehler der Schwebespannungen, die nach der Formel:

$$m_{\overline{E^*}} = \pm \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}} \tag{16}$$

berechnet wurden†.

Aus den Gleichungen (10) folgt unmittelbar, daß sich die Fehler in $A^2\sigma$ und e/A nur aus den Fehlern in α, β und $\overline{E^*}$ zusammensetzen, da die übrigen Konstanten (μ Reibungskoeffizient im Stickstoff und g Erdbeschleunigung) ihnen gegenüber als fehlerlose Größen anzusehen sind. Da aber in der einen Gleichung das α, in der anderen das β im Quadrat steht, so werden sich die betreffenden mittleren Fehler nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz in den entsprechenden Ausdrücken verdoppeln. So entstehen:

$$\left.\begin{aligned} m_{A^2\sigma} &= A^2\sigma \cdot \sqrt{\left(\frac{m_\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{2\,m_\beta}{\beta}\right)^2 + \left(\frac{m_{\overline{E^*}}}{\overline{E^*}}\right)^2} \\ \text{und} \\ m_{e/A} &= \frac{e}{A} \cdot \sqrt{\left(\frac{2\,m_\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{m_\beta}{\beta}\right)^2}, \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

deren Werte auch in der Tabelle 4 zusammengestellt sind. Ferner folgt nach der bisherigen Überlegung aus denselben Gleichungen, daß der Fehler in den Konstanten des Widerstandsgesetzes dem halben Fehler in $A^2\sigma$ gleich ist.

Der Fehler im Radius des Probekörpers wird errechnet aus dem Verhältnis der bekannten Größen in den Gleichungen (8) nach gegenseitiger Division und stellt sich dann zu:

$$m_a = a \cdot \sqrt{\left(\frac{m_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{m_\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{m_\beta}{\beta}\right)^2}, \tag{18}$$

† In dieser Formel bedeutet Δ die Differenz zwischen der bei einem jeden gemessenen Punkte ermittelten Schwebespannung und dem arithmetischen Mittelwerte derselben für das ganze Teilchen; n ist die Anzahl der gemessenen Punkte.

Tabelle 4. Berechnung einzelner Fehler.

Pk-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\pm m_\alpha$	$\pm \frac{m_\alpha}{\%}$	$\pm m_\beta$	$\pm \frac{m_\beta}{\%}$	$\pm m_{\overline{E^\bullet}}$	$\pm \frac{m_{\overline{E^\bullet}}}{\%}$	$\pm m_{A^2\alpha}$	$\pm \frac{m_{A^2\alpha}}{\%}$	$\pm m_{e/A}$	$\pm \frac{m_{e/A}}{\%}$
3	0,325	5,05	11,541	2,20	0,0085	1,36	1,472	6,84	0,271	10,34
4	0,293	5,92	13,905	3,26	0,0089	1,13	2,086	8,88	0,234	12,28
6	0,209	2,51	12,854	1,67	0,0071	2,06	0,918	4,66	0,158	5,29
9	0,276	2,51	13,546	2,34	0,0044	0,57	1,015	5,34	0,382	5,54
12	0,335	6,18	15,399	3,54	0,0052	0,57	2,421	9,42	0,289	12,86
15	0,263	4,47	8,284	1,84	0,0073	0,87	1,735	5,85	0,233	9,13
17	0,082	1,54	2,987	0,97	0,0168	1,20	0,550	2,75	0,099	3,22
18	0,103	1,72	3,278	0,95	0,0039	0,25	0,634	2,58	0,123	3,56
21	0,084	1,19	4,055	0,84	0,0021	0,30	0,399	2,07	0,086	2,52
23	0,088	1,60	4,279	1,62	0,0115	0,61	0,712	3,66	0,137	3,58
25	0,103	1,93	4,045	2,28	0,0218	0,53	0,982	4,97	0,237	4,48
26	0,169	2,79	5,657	1,40	0,0063	0,67	0,833	4,01	0,172	5,76
28	0,045	1,39	1,507	1,09	0,0059	0,13	0,542	2,59	0,075	2,98
30	0,132	2,26	4,595	0,95	0,0063	0,78	0,784	3,06	0,109	4,62
31	0,204	3,08	6,063	1,36	0,0138	1,45	1,008	4,36	0,205	6,31
32	0,288	4,83	15,083	4,08	0,0106	0,96	1,947	9,52	0,334	10,48
33	0,106	2,39	3,201	1,42	0,0062	0,31	0,703	3,72	0,144	4,99
34	0,151	2,20	4,579	0,82	0,0032	0,39	0,819	2,77	0,126	4,48
35	0,044	0,95	1,392	0,74	0,0076	0,26	0,310	1,78	0,079	2,04
36	0,128	1,63	5,852	0,99	0,0030	0,46	0,602	2,60	0,118	3,40
37	0,307	4,40	9,702	1,66	0,0047	0,68	1,497	5,56	0,248	8,96
38	0,242	5,38	12,070	3,80	0,0043	0,39	1,836	9,32	0,241	11,42
39	0,059	1,24	2,408	1,09	0,0044	0,21	0,441	2,51	0,093	2,71
40	0,271	3,00	17,655	1,85	0,0035	1,20	1,162	4,92	0,178	6,29
42	0,139	2,23	9,707	1,93	0,0079	1,26	0,905	4,63	0,125	4,86
43	0,176	2,20	5,845	0,85	0,0042	0,99	0,596	2,95	0,138	4,47
51	0,157	3,50	4,687	1,57	0,0096	0,73	1,006	4,76	0,161	7,18
52	0,132	2,75	6,944	1,95	0,0158	1,38	1,213	4,97	0,125	5,84
57	0,317	5,63	11,459	2,55	0,0098	1,52	1,441	7,74	0,270	11,55
	Summe:	86,47		51,61		23,22		138,79		181,14
	Durchschn. Fehler:	2,98		1,78		0,80		4,79		6,25

während der Fehler in der Ladung des Probekörpers, der aus den Fehlern in A, β und α, doppelt vorkommend — nach Gleichung (10 b) —, zusammengesetzt ist, die Form hat:

$$m_e = e \cdot \sqrt{\left(\frac{m_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{2\,m_\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{m_\beta}{\beta}\right)^2}. \qquad (19)$$

Die auf diese Weise ermittelten Fehler für A, a und e sind in der Tabelle 3 neben den Absolutwerten angegeben.

b) Diskussion. Die in Tabelle 4 ausgewiesenen Daten beweisen eine etwas größere Unsicherheit der α-Werte, deren durchschnittlicher mittlerer Fehler $\pm$ 2,98 % beträgt, im Vergleich zu den β-Werten, die nur mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm$ 1,78 % behaftet sind. Daraus folgt unmittelbar die etwas kleinere Genauigkeit der e/A-Werte, da ja bei diesen der mittlere Fehler in α doppelt vorkommt, während er sich in den $A^2\sigma$-Werten nur einmal auswirkt. Aus derselben Tabelle ist ersichtlich, daß der durchschnittliche mittlere Fehler in E^* $\pm$ 0,80 % beträgt, also gegenüber den Fehlern in α und β im allgemeinen sehr klein ist. Deswegen wird er auf die Bestimmung des Fehlers in $A^2\sigma$ nur einen ganz geringen Einfluß haben. Die Fehler dieser Größe setzen sich hauptsächlich aus den Fehlern in α und β zusammen und bewegen sich in den Grenzen von 1,78 bis 9,42 %. Ihr durchschnittlicher mittlerer Fehler stellt sich zu $\pm$ 4,79 %, wie aus der Tabelle 4 zu ersehen ist. Da die Fehler in e/A in den breiteren Grenzen zwischen 2,04 und 12,86 % liegen und da ihr durchschnittlicher mittlerer Fehler mit $\pm$ 6,25 % größer ist als der in $A^2\sigma$, erscheint die oben angeführte Überlegung von der größeren Unsicherheit der e/A-Werte bestätigt.

Der mittlere Fehler in A ist dem halben Fehler in $A^2\sigma$ gleich, da wir σ fehlerlos angenommen und dadurch A mit dem gesamten dieser Größe anhaftenden Fehler belastet haben. Dieser beträgt also $\pm$ 2,39 % im Durchschnitt (Tabelle 3).

Die Fehler in den Radien der einzelnen Probekörper ergeben Werte zwischen 1,50 und 8,54 %, wobei der durchschnittliche mittlere Fehler bei $\pm$ 4,25 % liegt.

Die mittleren Fehler der Ladungen, die sich in den Grenzen von 2,23 bis 13,70 % bewegen und im Durchschnitt den Wert von $\pm$ 6,70 % annehmen, beweisen, daß die Ladungen aller Teilchen mit zwei Ausnahmen unterhalb der des Elektrons liegen. Was die beiden Ausnahmen betrifft, so ist zu bemerken, daß das Teilchen Nr. 25 das größte von allen gemessenen ist und an der oberen Grenze der für die Evakuierungsmethode

in Betracht kommenden Teilchengrößen liegt, während die Ladung des Probekörpers Nr. 9 allem Anschein nach eine doppelte ist, was aus dem Vergleich mit anderen Probekörpern derselben Kapazität (z. B. Nr. 17, 18, 23, 31, 32, 33, 39) als wahrscheinlich erscheint. Daß bei den vier daselbst gemessenen Punkten dies nicht sofort experimentell ermittelt wurde, ist darauf zurückzuführen, daß bei den ersten Messungen, die im allgemeinen — mit Rücksicht auf die Erfahrungen von Bär — unter großer Unsicherheit vor sich gingen, kein besonderer Wert darauf gelegt wurde, die beobachteten Teilchen auf die kleinste Ladung zu bringen.

Da jedoch bereits bewiesen wurde, daß diese Unterschreitungen weder auf Fehler der Messungen zurückzuführen sind oder — wie weiter gezeigt wird — im sonstigen Beobachtungsmaterial liegen, noch im Widerstandsgesetz zu suchen sind, wenn dieses linear angenommen wird, so müssen wir zur Überzeugung hinneigen, daß die Ehrenhaftschen Unterschreitungen der Ladungen auch bei submikroskopischen Pt-Teilchen bestätigt werden. Es scheint dies desto sicherer der Fall zu sein, als auch R. Bär, der einzige von den übrigen Autoren, der längere und genügendes Material liefernde Messungen an zerstäubten Pt-Teilchen vorgenommen hat, nicht das Stokes-Cunninghamsche Fallgesetz*, sondern nur die auffallend geringe Dichte** seiner Koagula*** für die Unterschreitungen der Ladungswerte verantwortlich macht. Da aber in den vorliegenden Mitteilungen bezüglich der Dichte der beobachteten Pt-Teilchen keine Bedenken vorliegen dürften, muß auch der von Bär gezogene Schluß für entkräftet betrachtet werden.

c) Mittelwertsbildung. Die auf Grund der Fehlerrechnung gewonnenen Daten ermöglichen uns nun Mittelwerte für $A^2\sigma$, e/A, A zu bilden. Die betreffenden Daten für das Produkt $A^2\sigma$ sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. In der Kolonne 1 befinden sich daselbst

---

* R. Bär, l. c. 1922, S. 166.

** Derselbe, S. 191: „Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, erfüllte sich die Hoffnung, nun Partikeln großer Dichte zu erhalten, im allgemeinen nicht. Die Dichte schwankt außerdem für die einzelnen Teilchen innerhalb Grenzen, die sich wie 1 : 100 verhalten, so daß man auf eine fetzenförmige Gestalt oder schwammartige Struktur der Teilchen schließen muß." S. 193: „Wie die Tabelle 8 zeigt, werden die großen Ladungsunterschreitungen einzig durch die unrichtige Annahme über die Dichte der Partikeln hervorgerufen. Darin liegt vielleicht eine gewisse Schwierigkeit, da man sich nicht leicht »Platinteilchen von der Dichte 0,2« vorstellen kann."

*** Dieselbe Seite unten: „Zur Erklärung unserer Versuchsresultate unter Annahme einer Partikeldichte von 21,4 müßten wir mit einem A bis herab zu dem unmöglichen Betrag von 0,07 rechnen."

Tabelle 5. Berechnung der Fehler, der Mittelwerte und Schwankungen vom Mittelwerte für $A^2\sigma$.

Pk-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\pm m_{A^2\sigma}$	$p_{A^2\sigma}$	$A^2\sigma \cdot p_{A^2\sigma}$	$\Delta_{A^2\sigma}$	$p_{A^2\sigma} \cdot \Delta_{A^2\sigma}$	$p_{A^2\sigma} \cdot (\Delta_{A^2\sigma})^2$	$\pm M_{A^2\sigma}$	$\pm M_{A^2\sigma}$ %
3	1,472	0,044	0,955	−1,263	−0,056	0,070	5,844	27,15
4	2,086	0,022	0,519	−3,232	−0,071	0,230	8,275	35,22
6	0,918	0,114	2,246	+0,569	+0,065	0,037	3,648	18,53
9	1,015	0,093	1,773	+1,247	+0,116	0,145	4,043	21,26
12	2,421	0,016	0,421	−5,449	−0,089	0,475	9,633	37,47
15	1,735	0,032	0,749	−3,202	−0,102	0,328	6,888	29,36
17	0,550	0,318	6,343	+0,293	+0,093	0,027	2,186	10,95
18	0,634	0,239	5,878	−4,333	−1,036	4,487	2,521	10,25
21	0,399	0,604	11,618	+1,012	+0,611	0,619	1,587	8,25
23	0,712	0,190	3,690	+0,799	+0,151	0,121	2,834	14,56
25	0,982	0,100	1,967	+0,522	+0,052	0,027	3,902	19,77
26	0,833	0,138	2,879	−0,531	−0,074	0,039	3,315	15,94
28	0,542	0,327	6,828	−0,619	−0,202	0,125	2,156	10,33
30	0,784	0,156	4,008	−5,374	−0,840	4,505	3,122	12,18
31	1,008	0,095	2,188	−2,879	−0,272	0,788	4,003	17,30
32	1,947	0,025	0,518	−0,187	−0,005	0,001	7,755	37,93
33	0,703	0,194	3,673	+1,376	+0,268	0,367	2,796	14,81
34	0,819	0,143	4,230	−9,262	−1,327	12,267	3,253	11,02
35	0,310	1,0	17,441	+2,820	+2,820	7,952	1,233	7,07
36	0,602	0,265	6,133	−2,864	−0,760	2,174	2,394	10,35
37	1,497	0,043	1,155	−6,672	−0,286	1,914	5,957	22,12
38	1,836	0,028	0,562	+0,556	+0,016	0,009	7,296	37,03
39	0,441	0,494	8,660	+2,733	+1,350	3,690	1,754	10,01
40	1,162	0,071	1,681	−3,347	−0,238	0,795	4,618	19,56
42	0,905	0,117	2,293	+0,717	+0,084	0,060	3,595	18,39
43	0,596	0,271	5,474	+0,024	+0,006	0,001	2,371	11,72
51	1,006	0,095	2,009	−0,889	−0,084	0,075	4,003	18,93
52	1,213	0,065	1,594	−4,131	−0,270	1,109	4,816	19,74
57	1,441	0,046	0,861	+1,652	+0,076	0,126	5,735	30,82
	Summe:	5,345	108,346		−5,712	42,563		558,02
					+5,708			
					−0,004		Durchschnittl. Fehler:	19,24

die linear berechneten Fehler, von denen die weitere Berechnung ausgeht. In der Kolonne 2 sind die Gewichte aller Einzelteilchen angegeben, die berücksichtigt werden müssen, da — wie schon gesagt — einzelnen Messungen verschiedene Genauigkeit zukommt. Diese Gewichte ergeben sich aus dem Verhältnis der Fehler, wenn wir einer beliebigen Beobachtung das Gewicht 1 erteilen, was wir tun dürfen, da am Mittelwerte nichts geändert wird, wenn man die betreffenden Gewichte mit einer konstanten Zahl multipliziert. In unserem Falle haben wir dem Probekörper Nr. 35, der den kleinsten Fehler besitzt, die Gewichtseinheit erteilt und durch Vergleich mit den anderen Fehlern aus dem Verhältnis

$$m_0 : m_1 = \sqrt{p_1} : \sqrt{p_0} \tag{20}$$

einzelne Gewichte ausgerechnet. Die nächste Kolonne beinhaltet die Produkte der eben berechneten Gewichte mit den ihnen zugehörigen $A^2\sigma$-Werten. Aus der Beziehung

$$\overline{A^2\sigma} = \frac{\Sigma\,(A^2\sigma \cdot p_{A^2\sigma})}{\Sigma\, p_{A^2\sigma}} \tag{21}$$

stellt sich nämlich der Mittelwert in $A^2\sigma$ zu 20,261, welcher Wert um 6,5 % kleiner ist als der mit 21,64 berechnete arithmetische Mittelwert.

Den Mittelwertsfehler, der sich aus den mittleren Fehlern der Einzelbeobachtungen zusammensetzt, gibt die Formel:

$$\frac{1}{M^2} = \frac{1}{m_1^2} + \frac{1}{m_2^2} + \frac{1}{m_3^2} + \cdots + \frac{1}{m_n^2} = \sum \frac{1}{m^2} \tag{22}$$

an. Die Unsicherheit des oben angeführten Mittelwertes beträgt $\pm$ 0,66 %.

Auf Grund der experimentellen Daten bekommen wir also aus den vorliegenden Messungen

$$\overline{A^2\sigma} = 20{,}261 \pm 0{,}134.$$

In der Kolonne 4 sind die Schwankungen der einzelnen $A^2\sigma$-Werte um den gemeinsamen Mittelwert berechnet. Sie sind von Wichtigkeit für die weiteren Berechnungen, um einerseits die Kontrolle der bisherigen Rechnungen durchzuführen, andererseits, falls sie etwa aus dem Bereiche ihrer Fehler, die unabhängig von ihnen bestimmt wurden, hinausfallen, um auch andere störende Einflüsse (wie die chemische Beschaffenheit des Materials) erkennbar zu machen. Die erste Aufgabe erfüllen die Angaben der Kolonne 5, wo die Summe des Produktes $p_{A^2\sigma} \cdot \Delta_{A^2\sigma} = 0$ wird (im Gegensatz zum arithmetischen Mittel, wo allein die Summe der Schwankungen Null sein müßte); die zweite alle weiteren Berechnungen

in den Kolonnen 6 bis 8. Die Kolonne 6 gibt nämlich Werte an, welche zur Bestimmung der mittleren Abweichung der Gewichtseinheit

$$\Delta^0_{A^2\sigma} = \pm\sqrt{\frac{\Sigma\,[p_{A^2\sigma}\cdot(\Delta_{A^2\sigma})^2]}{n-1}} \tag{23}$$

führen*. Diese beträgt bei $A^2\sigma$: $\pm$ 1,233, hat also einen Wert, welcher den Fehler der Gewichtseinheit ($m_0 = \pm 0{,}310$) ums Vierfache übersteigt, was weiterhin die Annahme nahelegt, daß hier Abweichungen zutage treten, die nicht durch den Beobachtungsfehler allein bedingt sind. Dies erscheint bestätigt, wenn wir die Abweichungen vom Mittelwert (Kolonne 7 und 8) berücksichtigen, die aus der Beziehung

$$M_{A^2\sigma} = \pm\frac{\Delta^0_{A^2\sigma}}{\sqrt{p_{A^2\sigma}}} \tag{24}$$

berechnet wurden**. Wie aus den in Kolonne 8 wiedergegebenen Daten zu ersehen ist, bewegen sich diese Abweichungen in den breiten Grenzen zwischen 7,07 und 37,93 % und bilden einen Durchschnittswert von $\pm$ 19,24 %, gegenüber dem durchschnittlichen Fehler dieser Größe, der — wie früher angegeben wurde — nur $\pm$ 4,79 % beträgt. Ein so großer Wert der Schwankungen wirkt sich aber auch in der größeren Ungenauigkeit des Mittelwertes aus, der sich nun von 0,66 % nach der Beziehung

$$\Delta' = \frac{\Delta^0_{A^2\sigma}}{\sqrt{\Sigma\, p_{A^2\sigma}}} \tag{25}$$

auf 2,63 % erhöht***.

Berücksichtigen wir nun also alle möglichen Störungen, sowohl der Messungen und Beobachtungen, als auch durch die verschiedene Beschaffenheit des Materials und dergleichen verursachte, dann kommen wir auf Grund der vorliegenden Messungen an 29 Platinprobekörpern zum Endresultat für den Mittelwert in

$$\overline{A^2\sigma} = 20{,}261 \pm 0{,}533.$$

---

* In dieser Formel sind p die Gewichte (Kolonne 2), $\Delta_{A_2\sigma}$ die Abweichungen vom Mittelwerte (Kolonne 4) und n die Anzahl der Probekörper (bei uns 29).

** Hier hat $\Delta^0_{A^2\sigma}$ den oben erwähnten konstanten Wert 1,233, während die $p_{A^2\sigma}$ der Kolonne 2 zu entnehmen sind.

*** Ähnliche Verhältnisse kommen auch in den bereits zitierten Selenmessungen von Wasser zum Vorschein, wo bei Berücksichtigung der durch die Schwankungen verursachten Fehler die Unsicherheit im Mittelwerte für $A^2\sigma$ ums Doppelte, für e/A beinahe ums Vierfache gestiegen ist. Dies kann als Beweis dienen, daß sowohl durch die Bunsenflamme verdampfte als auch im Lichtbogen zwischen den Elektroden zerstäubte Materialien jederzeit Probekörper liefern, die untereinander gewisse Strukturunterschiede aufweisen. Diese sind aber bei weitem nicht so groß, daß etwa die Bedingungen des Widerstandsgesetzes dadurch nicht erfüllt werden könnten.

Die — unter Zuhilfenahme der übrigen Daten der Fehlerrechnung — analog berechneten Mittelwerte anderer Größen sind für e/A und für A in der Tabelle 6 in abgekürzter Form zusammengestellt.

Der Mittelwert für e/A beträgt 3,056 und stimmt vollkommen mit dem aus dem arithmetischen Mittel gewonnenen überein. Die Unsicherheit dieses Mittelwertes, bedingt nur durch Beobachtungsfehler, stellt sich zu: $\pm 0{,}83\,\%$, ergibt also den Mittelwert für

$$\overline{e/A} = (3{,}056 \pm 0{,}025) \cdot 10^{-10} \text{ elst. Einh.}$$

Aus den weiteren Berechnungen ist analog ersichtlich, daß auch hier die mittlere Abweichung der Gewichtseinheit, die $\pm 0{,}358$ beträgt, um mehr als das Vierfache den mittleren Fehler derselben ($m_0 = \pm 0{,}075$) übersteigt, was also auch auf andere störende Einflüsse hinweist. Die Schwankungen der e/A-Werte nehmen alle möglichen Werte in den Grenzen 9,81 bis 61,34 % an und haben einen Durchschnittswert von $\pm 29{,}83\,\%$ gegenüber dem durchschnittlichen Fehler dieser Größe, der nur $\pm 6{,}25\,\%$ betragen hat. Demgemäß steigt auch der Fehler des Mittelwertes von $\pm 0{,}83\,\%$ auf $\pm 3{,}95\,\%$ und bildet den endgültigen Mittelwert für e/A zu:

$$\overline{e/A} = (3{,}056 \pm 0{,}121) \cdot 10^{-10} \text{ elst. Einh.}$$

in dem bereits sämtliche möglichen Fehler zusammengezogen sind.

Der mittlere Wert für die Konstante des Widerstandsgesetzes A beträgt 0,980 und ist mit einem Fehler von kaum $\pm 0{,}33\,\%$ behaftet. Der mittlere Fehler der Gewichtseinheit stellt sich hier zu: $\Delta_A^0 = \pm 0{,}033$; die Durchschnittsschwankungen gruppieren sich um $\pm 9{,}94\,\%$ und der größte Fehler des Mittelwertes ist $\pm 1{,}35\,\%$. Demnach hat die Konstante des Widerstandsgesetzes den endgültigen Wert:

$$\overline{A} = 0{,}980 \pm 0{,}013.$$

§ 5. Ausgleich nach dem exponentiellen Gesetz. Um der in § 3 erwähnten leichten Krümmung der u, l-Kurven (Fig. 2a, b) Rechnung zu tragen, wurden die Resultate der Messungen an eine exponentielle Kurve angepaßt. Eine solche Beweglichkeitskurve fanden Knudsen und Weber, gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Dämpfung von Schwingungen großer Glaskugeln in der Luft*, in der Form:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a} \cdot \left[1 + \frac{l}{a} \cdot \left(A + D\, e^{-C \cdot \frac{a}{l}}\right)\right], \qquad (26)$$

* M. Knudsen und S. Weber, Ann. d. Phys. **36**, 181, 1919.

Tabelle 6. Berechnung der Mittelwerte und der Schwankungen vom Mittelwerte für e/A und A.

Pk.-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	$p_{e/A}$	$\Delta_{e/A}$	$p_{e/A} \cdot \Delta_{e/A}$	$\frac{p_{e/A}}{(\Delta_{e/A})^2}$	$\pm M_{e/A}$	$\frac{\pm M_{e/A}}{\%}$	p_A	$\Delta_{(A)}$	$p_A \cdot \Delta_{(A)}$	$\frac{p_A}{(\Delta_A)^2 \cdot 10^3}$	$\pm M_A$	$\frac{\pm M_A}{\%}$
3	0,077	+0,439	+0,034	0,015	1,292	49,37	0,055	−0,023	−0,001	0,029	0,141	14,09
4	0,103	+1,154	+0,119	0,137	1,115	58,62	0,030	−0,067	−0,002	0,133	0,193	18,44
6	0,226	+0,070	+0,016	0,001	0,754	25,25	0,127	+0,015	+0,002	0,029	0,093	9,66
9	0,038	−3,844	−0,146	0,562	1,827	26,48	0,102	+0,038	+0,004	0,148	0,104	11,01
12	0,068	+0,811	+0,055	0,045	1,377	61,34	0,024	−0,116	−0,003	0,319	0,216	19,67
15	0,104	+0,508	+0,053	0,027	1,112	43,64	0,067	−0,067	−0,005	0,299	0,129	12,29
17	0,575	−0,026	−0,015	0,0	0,472	15,32	0,378	+0,014	+0,005	0,074	0,054	5,59
18	0,372	−0,407	−0,151	0,062	0,587	16,95	0,326	−0,092	−0,030	2,760	0,058	5,42
21	0,760	−0,361	−0,274	0,099	0,411	12,03	0,640	+0,032	+0,021	0,655	0,042	4,38
23	0,299	−0,770	−0,230	0,177	0,654	17,09	0,222	+0,026	+0,006	0,150	0,070	7,39
25	0,100	−2,233	−0,223	0,499	1,133	21,42	0,111	+0,020	+0,002	0,044	0,100	10,39
26	0,190	+0,073	+0,014	0,001	0,821	27,52	0,160	−0,006	−0,001	0,006	0,083	8,42
28	1,0	+0,550	+0,550	0,303	0,358	14,29	0,378	−0,008	−0,003	0,024	0,054	5,46
30	0,473	+0,702	+0,332	0,233	0,520	22,09	0,222	−0,114	−0,025	2,883	0,070	6,44
31	0,134	−0,196	−0,026	0,005	0,978	30,07	0,121	−0,060	−0,007	0,436	0,095	9,17
32	0,051	−0,127	−0,006	0,001	1,591	49,98	0,029	+0,002	+0,0	0,0	0,195	19,97
33	0,271	+0,178	+0,048	0,009	0,687	23,87	0,222	+0,042	+0,009	0,391	0,070	7,52
34	0,354	+0,243	+0,086	0,021	0,602	21,40	0,250	−0,195	−0,049	9,506	0,066	5,65
35	0,901	−0,789	−0,711	0,561	0,377	9,81	1,0	+0,077	+0,077	5,929	0,033	3,67
36	0,404	−0,414	−0,167	0,069	0,563	16,23	0,352	−0,060	−0,021	1,266	0,056	5,38
37	0,091	+0,287	+0,026	0,008	1,185	42,80	0,067	−0,142	−0,010	1,342	0,129	11,47
38	0,097	+0,948	+0,092	0,087	1,151	54,60	0,032	+0,020	+0,001	0,013	0,187	19,43
39	0,650	−0,370	−0,241	0,089	0,444	12,96	0,529	+0,075	+0,040	2,973	0,046	5,05
40	0,177	+0,220	+0,039	0,009	0,850	29,97	0,095	−0,070	−0,007	0,465	0,108	10,27
42	0,360	+0,492	+0,177	0,087	0,597	23,28	0,132	+0,024	+0,003	0,076	0,091	9,54
43	0,295	−0,036	−0,011	0,0	0,659	21,31	0,326	+0,008	+0,003	0,021	0,058	5,98
51	0,217	+0,818	+0,178	0,145	0,768	34,32	0,111	−0,014	−0,002	0,022	0,100	10,03
52	0,360	+0,912	+0,328	0,299	0,597	27,85	0,088	−0,088	−0,008	0,678	0,112	10,50
57	0,077	+0,719	+0,055	0,040	1,288	55,11	0,049	+0,047	+0,002	0,109	0,150	16,03
Summe	8,824		+2,202	3,591		864,97	6,245		+0,175	30,780		288,31
			−2,201	Durchschnittl. Fehler		29,83			−0,174	Durchschnittl. Fehler		9,94
			+0,001						+0,001			

in der die Abhängigkeit der Konstante A vom Quotienten l/a zum Ausdruck kommt. Berücksichtigen wir nun die einwirkenden Kräfte [Gleichung (6)], so erhalten wir unsere Gleichung in der Form:

$$u = e \cdot B = \frac{e}{6\pi\mu a} \cdot \left[1 + \frac{l}{a}\left(A + De^{-C \cdot \frac{a}{l}}\right)\right], \qquad (27\,a)$$

worin A, D und C Konstanten sind, die vom Material abhängen. Durch das Einsetzen der Näherungswerte wird dieses Problem auf die Lösung linearer Gleichungen nach dem Gaußschen Prinzip zurückgeführt, wobei für ein jedes Teilchen so viele lineare Gleichungen zur Verfügung stehen, als Messungen bei verschiedenen Drucken ausgeführt wurden. Die nun errechneten korrigierten Konstanten werden in die Gleichung neu eingesetzt und nachher die Radien nach dem Newtonschen Näherungsverfahren berechnet. Einer Anregung von E. Wasser zufolge wurden nun diese Berechnungen folgendermaßen vereinfacht.

Es handelt sich im wesentlichen um die Aufstellung von vier Gleichungen für die vier Unbekannten, in bezug auf welche der Ausgleich ausgeführt werden soll. Zu diesem Zwecke müssen wir zuerst die angeführte Beziehung für u linear machen, was durch Einstellung von Näherungswerten leicht durchgeführt wird. Als solche benutzen wir die im linearen Ausgleich gewonnenen Daten für die Konstante des Widerstandsgesetzes, sowie die Größen α und β (Tabelle 2 und 3) und die Knudsen-Weberschen Werte für D und C*. Der leichteren Handhabung wegen wollen wir gleichzeitig unsere Gleichung in der allgemeinen Form:

$$u = k_1 + k_2 l + k_3 l e^{-\frac{k_4}{l}} \qquad (27\,b)$$

schreiben, wobei:

$$\left.\begin{array}{lll} \text{a)} & k_1 = \dfrac{e}{6\pi\mu a} = \alpha \\ \text{b)} & k_2 = \dfrac{eA}{6\pi\mu a^2} = \beta \end{array}\right\} \text{[nach Gleichung (8a), (8b)]},$$

$$\left.\begin{array}{lll} \text{c)} & k_3 = \dfrac{e}{6\pi\mu a^2} D = D \cdot \dfrac{k_2}{A} & \text{[aus der Beziehung b)]}, \\ \text{d)} & k_4 = C \cdot a = C \cdot D \cdot \dfrac{k_1}{k_3} & \text{[aus der Beziehung a) und b)]}. \end{array}\right\} \qquad (28)$$

Macht man nun für die Näherungswerte den Ansatz:

$$\left.\begin{array}{ll} k_1 = k_1^0 + \varphi, & k_3 = k_3^0 + \psi, \\ k_2 = k_2^0 + \chi, & k_4 = k_4^0 + \omega, \end{array}\right| \qquad (29)$$

* D 0,3 und C = 2,0.

so erhält man die Näherungskurve:

$$u^0 = k_1^0 + k_2^0 l + k_3^0 l e^{-\frac{k_4^0}{l}}. \tag{30}$$

Die Entwicklung von u nach der Taylorschen Reihe bis zu den Gliedern mit der ersten Potenz führt zu:

$$\begin{aligned} u_i - u^0 = r_i = \varphi \cdot \left(\frac{\partial u_i}{\partial k_1}\right)_{k_1 = k_1^0} + \chi \cdot \left(\frac{\partial u_i}{\partial k_2}\right)_{k_2 = k_2^0} \\ + \psi \cdot \left(\frac{\partial u_i}{\partial k_3}\right)_{k_3 = k_3^0} + \omega \cdot \left(\frac{\partial u_i}{\partial k_4}\right)_{k_4 = k_4^0} \end{aligned} \tag{31}$$

Die Koeffizienten dieser Gleichung ergeben sich aus der partiellen Differenzierung nach k_1, k_2, k_3, k_4 der oben genannten Gleichung für u. Es ist dann:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial u_i}{\partial k_1}\right)_{k_1 = k_1^0} &= 1; \quad \left(\frac{\partial u_i}{\partial k_2}\right)_{k_2 = k_2^0} = l; \\ \left(\frac{\partial u_i}{\partial k_3}\right)_{k_3 = k_3^0} &= l \cdot e^{-\frac{k_4^0}{l}}; \\ \left(\frac{\partial u_i}{\partial k_4}\right)_{k_4 = k_4^0} &= -k_3^0 \cdot e^{-\frac{k_4^0}{l}}. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Werden nun der einfacheren Schreibweise halber diese Koeffizienten mit m, n, s, t bezeichnet, dann gibt die Gleichung (31) im allgemeinen folgende Fehlergleichungen an:

$$\left.\begin{aligned} \varphi \cdot m_1 + \chi \cdot n_1 + \psi \cdot s_1 + \omega \cdot t_1 &= r_1, \\ \varphi \cdot m_2 + \chi \cdot n_2 + \psi \cdot s_2 + \omega \cdot t_2 &= r_2, \\ \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad &\vdots \\ \varphi \cdot m_n + \chi \cdot n_n + \psi \cdot s_n + \omega \cdot t_n &= r_n. \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Nach Anwendung der Minimumbedingung ist:

$$\sum_{i=1}^{n} (\varphi \cdot m_i + \chi \cdot n_i + \psi \cdot s_i + \omega \cdot t_i - r_i)^2 = \text{Min.} \tag{34}$$

und die gesuchten vier Gleichungen für die vier Unbekannten lauten nun:

$$\left.\begin{aligned} \varphi \cdot \Sigma mm + \chi \cdot \Sigma mn + \psi \cdot \Sigma ms + \omega \cdot \Sigma mt &= \Sigma mr, \\ \varphi \cdot \Sigma nm + \chi \cdot \Sigma nn + \psi \cdot \Sigma ns + \omega \cdot \Sigma nt &= \Sigma nr, \\ \varphi \cdot \Sigma sm + \chi \cdot \Sigma sn + \psi \cdot \Sigma ss + \omega \cdot \Sigma st &= \Sigma sr, \\ \varphi \cdot \Sigma tm + \chi \cdot \Sigma tn + \psi \cdot \Sigma ts + \omega \cdot \Sigma tt &= \Sigma tr. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

In unserem Falle, wo ja doch die eben angeschriebenen Koeffizienten eine viel einfachere Form annehmen, da hier $m = 1$ und $n = l$ ist,

Tabelle 7.

a) Exponentieller Ausgleich.

Pk-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Näherungswerte für							Korrekturen für			
	A	C	D	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^{-2}$	$k_3 \cdot 10^{-2}$	$k_4 \cdot 10^5$	$\varphi \cdot 10^3$	$\chi \cdot 10^{-2}$	$\psi \cdot 10^{-2}$	$\omega \cdot 10^5$
33	0,88	2,0	0,3	4,7	2,07	0,706	4,000	+ 0,044	— 0,039	— 0,253	+ 0,344
36	1,00	2,0	0,3	8,6	5,50	1,650	3,127	+ 0,054	— 0,236	— 0,136	+ 0,908
39	0,90	2,0	0,3	5,2	1,90	0,633	4,926	— 0,071	+ 0,033	+ 0,015	— 0,188

b) Ergebnisse des exponentiellen Ausgleiches.

Pk-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Ausgeglichene Werte für										
	A	D	C	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^{-2}$	$k_3 \cdot 10^{-2}$	$k_4 \cdot 10^5$	$A^2\sigma$	$\varepsilon/A \cdot 10^{10}$	$a \cdot 10^5$	$\varepsilon \cdot 10^{10}$
33	0,822	0,182	2,281	4,744	2,031	0,453	4,344	14,452	3,644	1,903	2,995
36	0,882	0,326	2,164	8,654	5,264	1,514	4,035	16,629	4,719	1,449	4,160
39	0,763	0,256	2,340	5,129	1,933	0,648	4,738	12,488	4,515	2,025	3,445

c) Fehlerrechnung des exponentiellen Ausgleiches.

Pk-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	$\pm m_\alpha 10^3$	$\pm m_\alpha$ %	$\pm m_\beta 10^{-2}$	$\pm m_\beta$ %	$\pm m_{A^2\sigma}$	$\pm m_{A^2\sigma}$ %	$\pm m_{\varepsilon/A}$	$\pm m_{\varepsilon/A}$ %	$\pm m_A$	$\pm m_A$ %	$\pm m_a$	$\pm m_a$ %	$\pm m_\varepsilon$	$\pm m_\varepsilon$ %
33	0,324	6,83	0,355	17,33	5,105	35,32	0,804	22,07	2,553	17,66	0,489	25,67	0,847	28,26
36	0,438	5,06	0,539	10,23	3,506	21,08	0,679	14,39	1,753	10,54	0,225	15,54	0,732	17,84
39	0,224	4,36	0,230	11,87	3,015	24,14	0,665	14,74	1,508	12,07	0,354	17,49	0,656	19,05

lassen sich die Berechnungen wesentlich abkürzen und wir bekommen folgende Normalgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \varphi \,.\, N^* + \chi \,.\, \Sigma l \;+ \psi \,.\, \Sigma s \;+ \omega \,.\, \Sigma t \;&= \Sigma r, \\ \varphi \,.\, \Sigma l + \chi \,.\, \Sigma l^2 + \psi \,.\, \Sigma ls + \omega \,.\, \Sigma lt &= \Sigma lr, \\ \varphi \,.\, \Sigma s + \chi \,.\, \Sigma ls + \psi \,.\, \Sigma s^2 + \omega \,.\, \Sigma st &= \Sigma sr, \\ \varphi \,.\, \Sigma t + \chi : \Sigma lt + \psi \,.\, \Sigma ts + \omega \,.\, \Sigma t^2 &= \Sigma tr. \end{aligned}\right\} \qquad (35a)$$

Aus diesen vier Gleichungen sind leicht die Korrekturen φ, χ, ψ, ω zu ermitteln. Diese ergänzen dann [nach Beziehung (29)] die Näherungswerte k_1^0, k_2^0, k_3^0 und k_4^0 zu den gesuchten ausgeglichenen Werten k_1, k_2, k_3 und k_4.

Die entsprechenden Daten, sowohl angenommene, als auch ausgeglichene, sind in der Tabelle 7a und b wiedergegeben. Die weitere Berechnung bringt keine Schwierigkeiten und wird analog zum linearen Ausgleich ausgeführt, wobei für $\alpha = k_1$ und für $\beta = k_2$ die ausgeglichenen Werte eingesetzt werden. Auch die Absolutwerte für $A^2\sigma$, e/A, a und e, ferner für die Konstanten A, D und C sind in der Tabelle 7b zusammengefaßt. Die von Wasser** gemachte Beobachtung, daß zum erfolgversprechenden Ausgleich nach der e-Potenz zumindest acht gemessene Punkte von dem betreffenden Probekörper, also gleichzeitig vier überschüssige Normalgleichungen notwendig sind, um eine eindeutige Krümmung konkav zur u-Achse festzustellen, wurde auch in den vorliegenden Messungen bestätigt. Zur möglichst großen Anzahl der Punkte, die aus der Messung gewonnen werden, ist aber auch die exakte Lage derselben an der exponentiellen Kurve von großer Wichtigkeit; eine Schwierigkeit, die sich allein aus der experimentellen Gewinnung der einzelnen Punkte von selber ergibt. Sehr geringe Abweichungen — nicht selten eines einzigen gemessenen Punktes —, verursacht etwa durch eine leichte Strömung bald nach dem Auspumpen des Gases, ergeben derart große Korrekturfehler, daß auch eine Krümmung in entgegengesetzter Richtung, also konvex zur u-Achse, als möglich erscheint. Aus diesem Grunde konnte von den zehn Probekörpern, bei denen mehr als acht gemessene Punkte zur Verfügung standen und die zur Berechnung herangezogen wurden, nur bei drei Teilchen eine eindeutige Krümmung festgestellt werden***. Diese sind in Fig. 4 aufgetragen, wo die Kreise

* N bedeutet hier die Anzahl der bei verschiedenen Gasdrucken ausgeführten Messungen an demselben Probekörper.

** E. Wasser, l. c. 1927.

*** An dieser Stelle erlaubt sich der Verfasser zu bemerken, daß auch bei den letztens von H. Feiner ausgewerteten Messungen von J. Mattauch, welche der

die aus der Gleichung (27 b) berechneten Punkte ergeben, durch welche die theoretische Kurve gelegt ist, während die Kreuze (×) die experimentell ermitteltelten. gemessenen Punkte der einzelnen Probekörper darstellen.

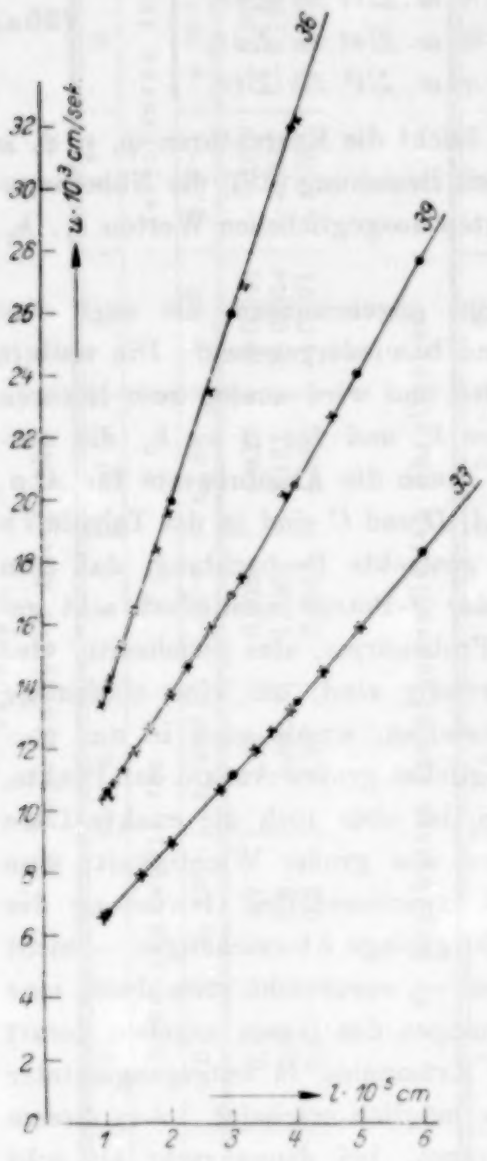


Fig. 4.

Aus den in Tabelle 7 b angegebenen Daten ersieht man, daß die Konstante des Widerstandsgesetzes durch den exponentiellen Ausgleich um etwa 15 % im Werte zurückgeht, was von Einfluß für die Größe der Ladung ist. Allerdings ergänzt die Knudsen-Webersche Konstante D, welche eine kleine Korrektur der Kurvenkrümmung darstellt, den Wert von A zu 1,0. Bildet man nämlich die Summe $A + D$, so erhält man Zahlenwerte, die mit den bisher im Ehrenhaftschen Institut ermittelten gänzlich übereinstimmen *. Die Radien der einzelnen Partikeln werden durch diesen Ausgleich um 4 bis 5 % höher berechnet. Entsprechend der neuen Konstante — bei fehlerlosem σ — gehen auch die $A^2\sigma$-Werte bedeutend zurück. Die e/A-Werte erhöhen sich um etwa 25 bis 30 % gegenüber den linearen Werten, wobei aber die Größe der Ladung — auch nach Berücksichtigung der betreffenden Fehler — noch immer in zwei Fällen eine etwa 20 %ige Unterschreitung vom Elementarquantum aufweist.

Letzgenannte in den Jahren 1923 bis 1925 im III. Physikalischen Institut der Wiener Universität ausgeführt hatte, analoge Verhältnisse bestehen. Auf zehn Teilchen nämlich, die Fe i n e r nach der e-Potenz ausgeglichen hatte, konnte nur an drei Probekörpern die sichere konkave Krümmung zur u-Achse festgestellt werden. Bei allen übrigen Teilchen war auch eine entgegengesetzte Krümmung möglich. (Die betreffende Arbeit erscheint demnächst in der ZS. f. Phys.)

* F. Ehrenhaft, „Das Ergebais der Untersuchung über die Beweglichkeit kleiner Kugeln im Gase und deren elektrische Ladungen" (ZS. f. Phys. **39**, 603, 1926).

Um die Fehler der Absolutwerte zu berechnen, muß man wieder zuerst die Gewichte der einzelnen Größen bestimmen. Diese bekommen bei den drei in Betracht gezogenen Probekörpern für $k_1 = \alpha$ und $k_2 = \beta$ folgende Werte:

Pk Nr. 33.	$Q_{11} = +\ 11{,}169$	und	$Q_{22} \cdot 10^{-10} = +\ 13{,}399$,
„ „ 36.	$Q_{11} = +\ 84{,}175$	„	$Q_{22} \cdot 10^{-10} = +\ 127{,}533$,
„ „ 39.	$Q_{11} = +\ 14{,}413$	„	$Q_{22} \cdot 10^{-10} = +\ 15{,}143$.

Aus diesen Gewichtsdaten wurden nun die Fehler berechnet, die in Tabelle 7c zusammengestellt sind. Sie beweisen im allgemeinen eine ziemlich große Unsicherheit der da ermittelten Absolutwerte. Vergleicht man nämlich die Fehler des linearen mit denen des exponentiellen Ausgleiches derselben Größen, so kommt man zu dem Ergebnis, daß in den vorliegenden Protokollen die Werte von $A^2\sigma$ und ϵ/A sowie der Konstante A, des Teilchenradius a und der Partikelladung e durch den linearen Ausgleich viel genauer wiedergegeben werden als durch Angleichung an ein exponentielles Gesetz.

§ 6. Zusammenfassung. Die Resultate dieser Arbeit lassen sich kurz so zusammenfassen:

1. Es wird im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen an Platin (E. Meyer, W. Gerlach, K. Wolter, R. Bär) gezeigt, daß bei entsprechender Versuchsanordnung leicht im elektrischen Flammenbogen Platinprobekörper erzeugt werden können, die sämtlichen Bedingungen der Widerstandsgesetze entsprechen und deswegen als regulär bezeichnet werden.

2. Solche Platinteilchen der Radiengrößen $1 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-5}$ cm konnten im Ehrenhaftschen Kondensator nach der Evakuierungsmethode gemessen werden. Die Resultate der experimentellen Untersuchungen wurden dann an eine lineare Funktion und an ein exponentielles Gesetz angeglichen. Dabei wurde die Gültigkeit der Widerstandsgesetze (Stokes-Cunningham und Knudsen-Weber) zum ersten Male auch für diese Metallteilchen bestätigt, da bei allen Probekörpern die richtige — theoretisch postulierte — Konstante des Widerstandsgesetzes gefunden wurde. Aus dieser Tatsache einerseits und deswegen, weil die berechneten $A^2\sigma$-Werte durchwegs um 21,4 — die normale Platindichte — liegen andererseits, wird geschlossen, daß die Teilchen Kugelgestalt hatten und die Dichte der gemessenen Probekörper mit jener des Elektrodenmaterials identisch war.

3. Die ausgerechneten elektrischen Ladungen zeigen wesentliche Unterschreitungen des Elementarquantums; bei linearem Ausgleich bis auf etwa 60% (kleinste Ladung: $1{,}99 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh.), bei exponentiellem (wo allerdings die Statistik kleiner ist) bis auf etwa 35% (kleinste Ladung: $2{,}99 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh.). Auf Grund der anschließend ausgeführten Fehlerschätzung wird bewiesen, daß diese nicht auf Ungenauigkeiten der Beobachtungen oder unregelmäßige Beschaffenheit des untersuchten Materials zurückzuführen sind.

4. Nach den bekannten Methoden der Fehlerrechnung wurden ferner — bei Berücksichtigung der mittleren Fehler von Einzelbeobachtungen — Mittelwerte berechnet, die für Platin folgende Resultate ergaben:

Der Mittelwert in

$$A^2\sigma = 20{,}261 \pm 0{,}533,$$

$$\frac{e}{A} = (3{,}056 \pm 0{,}121) \cdot 10^{-10} \text{ elst. Einh.},$$

$$A = 0{,}980 \pm 0{,}013.$$

Da nun die angeführten Fehler aus allen 29 Platinprobekörpern mit 184 gemessenen Punkten, also dem größten statistischen Material, das bis jetzt an einer und derselben Substanz zur Verfügung stand, berechnet wurden, können dieselben als charakteristisch nicht nur für dieses Element, sondern auch im allgemeinen für Probekörper dieser Größenordnung angesehen werden.

5. Drei gemessene Platinteilchen konnten an eine exponentielle Kurve angeglichen werden. Die jedoch aus dem Knudsen-Weberschen Gesetz berechneten Absolutwerte sind mit weitaus größeren Fehlern behaftet, als die linear ermittelten. Deswegen ist ihnen geringere Genauigkeit zuzuschreiben. Im besonderen wäre zu erwähnen, daß die Radien hier etwas höher berechnet werden, die $A^2\sigma$-Werte tiefer liegen und Zahlenwerte zwischen 12,5 und 16,6 annehmen. Die e/A-Werte erhöhen sich bedeutend gegenüber den linearen Berechnungen, dabei bleiben aber die elektrischen Ladungen auch bei Berücksichtigung ihrer weitesten Fehlergrenzen in einigen Fällen unter dem Elektronenwerte.

Wien, III. Physikalisches Institut, Juni 1929.

Über die Möglichkeit, das magnetische Moment des freien Elektrons nachzuweisen*.

Von **Friedrich Knauer** in Hamburg.

(Eingegangen am 30. August 1929.)

Es wird eine Anordnung zur Messung des magnetischen Moments des freien Elektrons mit Elektronenstrahlen angegeben, bei der die Lorentzkraft durch ein elektrisches Feld aufgehoben wird. Es wird gezeigt, daß die Messung mit dieser Anordnung grundsätzlich möglich ist.

§ 1. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Mott** wird im Anhang eine Überlegung von Bohr mitgeteilt, nach der man den Eindruck gewinnt, als wenn es grundsätzlich nicht möglich wäre, das magnetische Moment des freien Elektrons mit Hilfe von Elektronenstrahlen nachzuweisen. Bei dieser Betrachtung wird ein inhomogenes Magnetfeld vorausgesetzt und gezeigt, daß entweder Lorentzkraft oder Beugung der de Brogliewellen, je nach der Versuchsanordnung, die vom magnetischen Moment herrührenden Erscheinungen außerordentlich stark verwischen müssen. Die Beweisführung kann natürlich ihre Gültigkeit verlieren, wenn neben dem Magnetfelde gleichzeitig ein elektrisches Feld wirkt, welches die Lorentzkraft aufhebt. Eine derartige Anordnung soll im folgenden näher untersucht werden.

I. Über die grundsätzliche Möglichkeit der Messung.

Die Aufhebung der Lorentzkraft.

§ 2. Daß in einem homogenen Magnetfelde die Lorentzkraft für Elektronen einer bestimmten Geschwindigkeit und Richtung aufgehoben werden kann, ist ohne weiteres einleuchtend. Man braucht nur ein homogenes elektrisches Feld geeigneter Stärke senkrecht zum magnetischen Felde und zur Bewegungsrichtung der Elektronen wirken zu lassen. Aber auch in einem inhomogenen Magnetfelde, wie es für den Nachweis des Momentes erforderlich ist, kann man die Lorentzkraft für Elektronen einer bestimmten Geschwindigkeit und Richtung in beliebig großen Be-

* Vorgetragen auf der Gauversammlung des Gaues Niedersachsen in Hannover am 14. Juli 1929. — Anmerkung bei der Korrektur. Wie am Schlusse der Arbeit in einem Zusatz bei der Korrektur mitgeteilt wird, ist das Ergebnis der Arbeit nicht zweifellos richtig. Da die hier benutzte Betrachtungsweise aus einem tiefer liegenden Grunde versagt, gebe ich die Überlegungen dennoch auf Veranlassung einiger Fachgenossen bekannt.

** N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A) **124**, 425, 1929.

reichen unwirksam machen. Als Beispiel dafür sei ein geradliniger Leiter genannt, der von einem Strome durchflossen wird und der gleichzeitig zu einem bestimmten Potential aufgeladen ist. Die magnetischen und elektrischen Kraftlinien kreuzen sich dabei überall senkrecht. Wenn dann die Lorentzkraft in einer Entfernung vom Drahte unwirksam gemacht ist, so ist sie auch in dem ganzen Raume aufgehoben, da beide Felder umgekehrt proportional mit der Entfernung vom Drahte abnehmen. Mehrere solcher Drähte, parallel zueinander angeordnet, ergeben ebenfalls ein Feld, in dem keine Lorentzkraft wirkt, da sich die Felder überlagern.

§ 3. Für die weiteren Betrachtungen wird ein Feld zugrunde gelegt, wie es von zwei parallelen Drähten erzeugt wird, die in entgegengesetzter Richtung von dem gleichen Strome durchflossen werden, und zwischen denen eine Potentialdifferenz besteht. Die Bedingung dafür, daß die Lorentzkraft aufgehoben wird, ist

$$e v . H = c . E.$$

e = Ladung des Elektrons,
v = Geschwindigkeit der Elektronen,
H = magnetische Feldstärke,
$c = 3 . 10^{10}$,
E = elektrische Feldstärke.

Ein Elektron, welches an irgendeiner Stelle mit der richtigen Geschwindigkeit parallel zu den Drähten durch dieses Feld fliegt, erfährt keine Lorentzkraft. Die Kraft zwischen Moment und Inhomogenität bleibt jedoch bestehen und gibt die gewünschte Ablenkung.

Die Anordnung zum Nachweis des Momentes.

§ 4. Zum Nachweis des magnetischen Momentes möge am Ende der beiden in z-Richtung verlaufenden Drähte eine Wand angebracht sein. In dieser Wand befinde sich etwa in der Höhe der größten Inhomogenität des Feldes eine Öffnung. In Richtung der negativen z-Achse falle parallel zu den Drähten ein breites Bündel Elektronen E ein. Was dabei geschieht, haben wir uns im Bilde eines Wellenvorganges folgendermaßen vorzustellen.

§ 5. In der negativen z-Richtung fällt eine ebene Welle ein. Diese wird unter dem Einfluß des in y-Richtung veränderlichen Brechungsindex (Richtungsquantelung, mechanische Kraft) in zwei Wellen aufgespalten, die sich nach dem Durchlaufen des Feldes in verschiedenen Richtungen fortpflanzen. Der Aufspaltungswinkel ist proportional der im Felde

zurückgelegten Weglänge und kann dem Winkel gleichgesetzt werden, den man aus der mechanischen Bahn der Elektronen berechnet, da wir es mit einem breiten Bündel und einem nur wenig veränderlichen Brechungsindex zu tun haben. Das letzte folgt aus der geringen Krümmung der mechanischen Bahn bei den in Frage kommenden geringen Feldstärken.

Treffen die beiden Wellen auf die Wand, so blendet die Öffnung aus jeder Welle ein enges Bündel aus. Die Bündel schließen miteinander den Aufspaltungswinkel ein. Außerdem erfahren die Wellen an der Öffnung eine Beugung. Sie bewirkt, daß auf einem in den Strahlengang gehaltenen Schirme von jedem der beiden Bündel 1. ein Fleck, und 2. um den Fleck konzentrisch herumliegende Beugungsringe erscheinen. Die zu den Beugungsringen führenden Strahlen bilden mit dem Mittelstrahl einen Winkel, der durch den Lochdurchmesser und die de Brogliewellenlänge des Strahles bestimmt ist.

§ 6. Die Aufspaltung kann unter Umständen von der Beugung vollkommen überdeckt und dadurch unkenntlich gemacht werden. Soll sie erkennbar bleiben, so muß der Aufspaltungswinkel größer als der Beugungswinkel sein. Das ist zu erreichen, da Beugung und Aufspaltung durch zwei Abmessungen des Apparates bestimmt werden, die voneinander unabhängig sind, nämlich den Durchmesser der Öffnung und die Länge des im Felde zurückgelegten Weges.

Der Beugungswinkel hat die Größenordnung

$$\sin \alpha_1 = \frac{\lambda}{d}.$$

λ = de Brogliewellenlänge des Strahles,
d = Durchmesser der Öffnung.

Der Aufspaltungswinkel ist

$$\sin \alpha_2 = 2 \frac{\mu}{m} \cdot \frac{\partial H y}{\partial y} \cdot \frac{l}{v_z^2}.$$

μ bzw. m = Moment bzw. Masse des Elektrons,
$\frac{\partial H y}{\partial y}$ = Inhomogenität des Feldes in y-Richtung,
l = Länge des Weges im Felde,
v_z = Geschwindigkeit der Elektronen.

Es wird verlangt

$$\sin \alpha_1 < \sin \alpha_2,$$

daraus folgt $$l \cdot d > \frac{\lambda \cdot m \cdot v_z^2}{2\mu \cdot \frac{\partial H_y}{\partial y}}$$

oder mit Benutzung der Quantenformeln für μ und λ

$$l \cdot d > \frac{2\pi \cdot m \cdot v_z}{e \cdot \frac{\partial H_y}{\partial y}}.$$

Diese Bedingung ist erfüllbar und damit ist gezeigt, daß grundsätzlich das magnetische Moment des Elektrons mit Elektronenstrahlen nachgewiesen werden kann.

II. Über die experimentelle Möglichkeit einer Messung.

Die Abmessungen einer zum Nachweis des Momentes geeigneten Anordnung.

§ 7. Setzt man $d = 0{,}02$ mm, $\frac{\partial H_y}{\partial y} = 1000$ (was mit 1 mm starken Drähten in 1 mm Abstand und 10 Amp. zu erreichen ist), und für v_z die Geschwindigkeit von 10-Volt-Elektronen $v_z = 1{,}7 \cdot 10^8$ cm/sec, so findet man $l = 32$ cm.

Die Ansprüche, die an die Einheitlichkeit der Geschwindigkeit nach Größe und Richtung gestellt werden müssen, sind zwar nicht leicht zu erfüllen, übersteigen aber die experimentellen Möglichkeiten noch nicht.

Zusatz bei der Korrektur. Als die vorstehende Arbeit im Druck war, bekam ich von Herrn Professor Bohr, dem ich eine Abschrift der Arbeit zugeschickt hatte, einen Brief, in dem er mich freundlicherweise darauf hinwies, daß die in § 5, Abs. 1 angewandte Schlußweise nicht zulässig ist. Bohr und Klein haben einen Elektronenschwarm konstanter Gesamtenergie betrachtet und gezeigt, daß trotz Aufhebung der Lorentzkraft eine ebene Welle nicht vorhanden ist, sondern daß die Amplitude innerhalb einer Wellenfläche veränderlich sein muß.

Man kann nun nach der Größe eines Bereiches fragen, in dem die Veränderlichkeit der Wellenamplitude vernachlässigt werden kann. Bohr und Klein finden in einer wellenmechanischen Rechnung, daß schon ohne Elektronenspin die Bedingung erfüllt sein muß:

$$\frac{1}{h} \cdot \frac{e}{c} \cdot b \cdot d^3 \leqslant 1,$$

wo d Höhe und Breite des Strahlenquerschnittes und b die Inhomogenität der magnetischen Feldstärke bedeuten. Die Feldstärke selbst soll im

Mittelpunkt des Strahlenquerschnittes Null sein. Hiernach ergibt sich zahlenmäßig für d, wenn man für b z. B. 10^3 Gauß/cm setzt, $d < 7 \cdot 10^{-4}$ cm. Die Querschnittsabmessungen des Strahlenbündels dürfen also groß sein gegen seine Wellenlänge, für welche etwa 10^{-8} cm anzunehmen ist.

Herr Professor Lenz hat gesprächsweise darauf hingewiesen, daß man dank diesem Umstande noch auf Teile eines Bereiches von der Größe d^2 den Strahlbegriff anwenden und wie in § 5 von der mechanischen Bahn auf den Strahlengang schließen und auch die Beugung in einfacher Weise berechnen darf. Er hat eine derartige Rechnung ausgeführt. Die Voraussetzungen und Ergebnisse dieser Rechnung sollen im folgenden mitgeteilt werden. Wie bei Bohr und Klein soll die magnetische Feldstärke in der Mitte des Strahlenquerschnittes verschwinden, jedoch eine Inhomogenität besitzen. Das einfallende Elektronenbündel hat über den Querschnitt konstante Gesamtenergie, also konstante Wellenlänge und verschiedene Geschwindigkeit. Die Stärke des kompensierenden elektrischen Feldes ist so gewählt, daß für eine Elektronengeschwindigkeit, wie sie die an der Stelle $x = 0$, $y = 0$ fliegenden Elektronen besitzen, die Lorentzkraft aufgehoben ist. Außerhalb dieser Stelle, insbesondere am Rande des Querschnittes bleibt also eine Lorentzkraft bestehen. Soll das Strahlenbündel als solches erhalten bleiben, so müssen die den Strahl zerstreuenden Einflüsse, d. h. Beugung und übrigbleibende Lorentzkraft, so klein sein, daß die Zerstreuung klein gegen die Strahlbreite bleibt. Ferner muß, damit das Moment beobachtbar ist, der nicht aufgehobene Rest der Lorentzkraft (Randgebiet) klein gegen die vom magnetischen Moment herrührende Kraft sein. Die letzte Bedingung führt zu derselben Beziehung, die Bohr und Klein angegeben haben, falls man für das magnetische Moment die Quantenbeziehung einsetzt. Im ganzen ziehen die Bedingungen nach sich, daß die Ablenkung durch das magnetische Moment klein gegen die Strahlbreite wird, so daß eine Aufspaltung des Strahles in zwei Strahlen nicht zu erwarten ist. Man könnte noch fragen, ob sich das magnetische Moment nicht wenigstens in der Verteilung der Intensität über den Strahlenquerschnitt bemerkbar macht. Aber es zeigt sich, daß unter den betrachteten Umständen immer das Intensitätsbild durch Beugung und Lorentzkraft stärker als durch das magnetische Moment beeinflußt wird.

Trotz des Bisherigen scheint mir der Fall, bei dem die Lorentzkraft für den ganzen Strahlenquerschnitt aufgehoben ist, noch nicht genügend diskutiert worden zu sein.

Hamburg, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Einige Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle im Schumanngebiet.

Von **R. Hilsch** und **R. W. Pohl** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Dezember 1929.)

Außer dem in der Zusammenfassung genannten Ergebnis enthält die Arbeit die Beschreibung eines Doppelmonochromators, der mit direkter lichtelektrischer Photometrie Absorptionsspektra bis zu 160 mμ auszumessen erlaubt.

§ 1. Aufgabe. Vor etlichen Monaten haben wir endlich für einige Kristalle mit einfachem Ionengitter ultraviolette Dispersionsfrequenzen durch direkte Absorptionsmessungen feststellen können*. Der entscheidende Kunstgriff lag in der Herstellung sehr dünner Kristallschichten durch Verdampfen im Hochvakuum. Die gefundenen Absorptionsbanden zeigten eine für feste Körper bemerkenswerte Schärfe. Die Messungen konnten damals bis zur Durchlässigkeitsgrenze des Luftsauerstoffs durchgeführt werden. Infolgedessen blieben sie auf die Kristalle der Bromide und Jodide beschränkt. Inzwischen haben wir die Messungen bis 160 mμ ausdehnen und damit auch drei Chloridkristalle einbeziehen können.

§ 2. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. M ist ein Doppelmonochromator im Hochvakuum. Die Brennweite seiner vier Flußspatlinsen beträgt etwa 10 cm, ihr Durchmesser 15 mm. Der Kollimatorspalt S_1 befindet sich außerhalb des Flußspatfensters F_1 in dem mit Stickstoff durchspülten Metallkasten K. Er kann mit Hilfe des Schlittens I in Richtung der strichpunktierten Linie 1 verschoben werden.

Die Funkenstrecke benutzte als Metall in erster Linie Cadmium, gelegentlich auch Aluminium und Blei. Es wurden folgende Linien benutzt: Cd 187,4, 185, 179,3, 177, 174,8, 172,2, 170,7, 167,8, 165,5, 162,8, 160,1 mμ; Pb 183, 179,6 mμ; Al 186, 176, 172,3, 167,1, 160,8 mμ (es wurden zum Teil mittlere Wellenlängen für eng benachbarte Linien verwendet).

Der Mittelspalt S_2 ist auf seiner ganzen Vorderfläche mit Uranylfluorid-Fluorammonium bestrichen und durch ein nicht gezeichnetes Glasfenster bequem von außen der Beobachtung zugänglich. Es ist sehr wesentlich, die Spektrallinien auf diesen Mittelspalt scharf abzubilden. Bei der dann folgenden zweiten Zerlegung kann eine Unschärfe des Spektral-

* R. Hilsch und R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **57**, 145, 1929, und Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss., Sitzung vom 14. Juni 1929.

lichtes auf dem Austrittsspalt mit in Kauf genommen werden. Das links befindliche Flußspatprisma ist durch einen Schliff um eine Vertikalachse drehbar.

Q_1 ist eine um die Vertikale drehbare, dünne kristalline Quarzplatte von 0,15 mm Dicke. Sie zweigt einen Teil des Lichtes für die Hilfsphotozelle Z_1 ab. Diese ist mit einem dünnen Quarzfenster D_2 direkt an das Gehäuse des Monochromators angekittet.

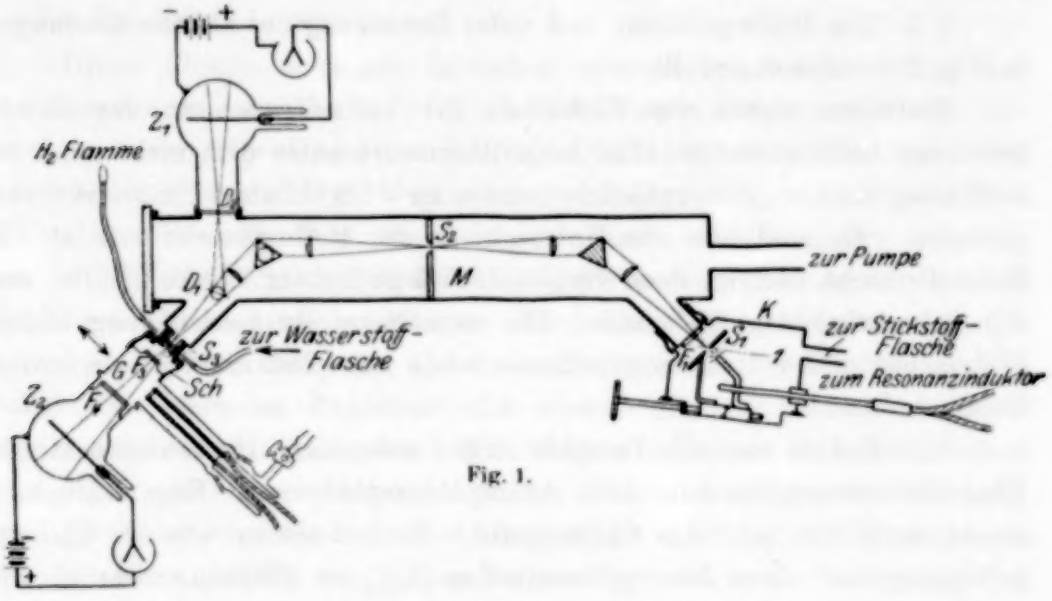


Fig. 1.

Der Austrittsspalt S_3 ist ein Präzisionsspalt mit Ringeinstellung. Er ermöglicht die Regulierung der Meßlichtintensität. Die Kristallschicht befindet sich wiederum in einem evakuierten Glasgefäß G. Dies hat die aus unserer letzten Arbeit bekannte Gestalt. Seine beiden Fenster bestehen aus Flußspat. Das größere bildet gleichzeitig den Abschluß der Meßphotozelle Z_2. Die aufgedampfte Kristallschicht befindet sich auf der rechten Hälfte des Flußspatfensters F_3. Die linke Hälfte von F_3 und das Fenster F_4 werden während des Aufdampfens der Kristallschicht durch magnetisch gehaltene Eisenfolien abgedeckt. Dabei trägt die dem Fenster F_4 zugewandte Oberfläche des Eisenbleches einen Überzug aus Uranylfluorid-Fluorammonium. Nach Schluß der Verdampfung wird der Schirm um 180° umgelegt und so zur Justierung des Strahlenganges benutzt. Während der Messung muß die Kristallschicht und die linke Hälfte des Flußspatfensters F_3 abwechselnd in den Strahlengang gebracht werden. Dazu dient eine durch den Doppelpfeil angedeutete Präzisionsschlittenführung. Die bewegliche Verbindung zwischen der Kammer und

dem Monochromator erfolgt durch ein kurzes Stück Fahrradschlauch *Sch* mit Wasserstoffspülung.

Die beiden Photozellen Z_1 und Z_2 enthalten Natrium auf einer durch Verdampfung niedergeschlagenen Silberschicht. Beide Zellen waren aus Duranglas mit Wolframeinschmelzungen hergestellt, um sie gegen den häufigen Temperaturwechsel beim An- und Aufkitten unempfindlich zu machen. Beide Zellen waren hochevakuiert, und ihre Betriebsspannung lag zwischen 150 und 250 Volt.

§ 3. Die Meßergebnisse sind unter Benutzung der älteren Messungen in Fig. 2 zusammengestellt.

Bestimmt wurde das Verhältnis der auftreffenden zu der durchtretenden Lichtintensität. Ihr Logarithmus ist unter dem nicht ganz zutreffenden Namen „Absorptionskonstante in willkürlichen Einheiten" eingetragen. Es sind also die Unterschiede der Reflexionsverluste an der Kristallschicht und an dem Vergleichsflußspatfenster (linke Hälfte von F_3) unberücksichtigt gelassen. Die experimentelle Bestimmung dieses Unterschiedes der Reflexionsverluste lohnt zunächst nicht den erforderlichen Aufwand.

Alle Jodide und alle Bromide zeigen unter sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung im Bau ihres Absorptionsspektrums. Eine Ausnahme macht auch hier nur das Cäsiumjodid. Es hat ebenso wie der Cäsiumjodidphosphor* einen Absorptionsstreifen ($\lambda_{max} = 206\,m\mu$) mehr als die übrigen Jodide. Die erste Stufe des Natriumchlorids liegt noch außerhalb des uns zugänglichen Meßbereichs, die drei anderen Chloride lassen deutlich die erste Stufe erkennen.

§ 4. Diskussion der Meßergebnisse. Die Fig. 2 zeigt wiederum mit großer Deutlichkeit den Einfluß des den Horizontalreihen gemeinsamen Anions. Außerdem ist aber bei den Jodiden ein deutlicher Einfluß des Gittertyps erkennbar. Cäsiumjodid zeigt ein Maximum bei 206 $m\mu$, während Rubidium-, Kalium- und Natriumjodid in den entsprechenden Wellengebieten nur einen Wendepunkt der Kurve aufweisen. Beobachtungen bei anderen Temperaturen werden zeigen, ob dieses Maximum mit einer bestimmten Gitterbindung verknüpft ist. Die größere Einfachheit der Spektra in den Bromiden und Chloriden möchten wir zunächst nur für eine scheinbare halten. Beim weiteren Vordringen ins Schumanngebiet erwarten wir auch bei den Chloriden noch weitere für das Anion charakteristische Banden.

---

* M. Forró, ZS. f. Phys. **58**, 615, 1929.

Die langwelligste der Banden ist in allen Fällen diejenige, die den steilen Anstieg der bisher gemessenen Dispersionskurven im Ultraviolett bestimmt. Man kann ja z. B. aus den Dispersionskurven Gyulais* schon graphisch die Lage des ersten Absorptionsstreifens extrapolieren. Hingegen sind wir sehr skeptisch gegenüber den bisherigen Versuchen, aus den bekannten Dispersionskurven auf die Lage der weiteren Banden schließen zu wollen. Die bisher bekannten Stücke der Dispersionskurven dürften bei der Bestimmung der notwendigen Konstanten einen allzu großen Spielraum lassen.

Hinzu kommt noch ein Bedenken rein experimenteller Art. Aus der Dispersionskurve im nicht absorbierten Spektralbereich berechnet man Eigenfrequenzen im Sinne der klassischen Theorie. Dabei handelt es sich um Eigenfrequenzen im Innern des wohlausgebildeten Kristalls. Die direkten Messungen lassen sich hingegen entweder nur in den oberflächlichen Molekülagen (Reflexion) oder an sehr dünnen Schichten (Absorption) ausführen. In beiden Fällen befinden sich die Ionen des Gitters unter den abnormen Bedingungen der Oberfläche. Wir haben beispielsweise Rubidiumjodid einmal als Oberflächenschicht auf Quarz aufgedampft, ein anderes Mal im geschmolzenen Zustand zwischen zwei Quarzplatten gepreßt. In beiden Fällen erhielten wir die langwellige Absorptionsbande scharf ausgeprägt, doch lag das Maximum an der gepreßten Schicht um 2,5 mμ langwelliger als in der aufgedampften. Aus dem gleichen Grunde war es uns auch nicht überraschend, daß wir für KCl ein Maximum bei 162,5 mμ fanden, während Pfund** nach einer Reststrahlmethode 158,1 mμ erschlossen hatte.

Die Zuordnung der einzelnen Banden zu bestimmten Elementarprozessen liegt noch im argen. Zunächst stellen wir in Tabelle 1 die bisher gemessenen Energiestufen im Voltmaß zusammen. Wir haben die einzelnen Banden vom Langwelligen beginnend numeriert. Die Bande Nr. 1 haben wir in unserer letzten Mitteilung mit einer Dimensionalbetrachtung herzuleiten versucht***. Die zweite Vertikalspalte enthält die

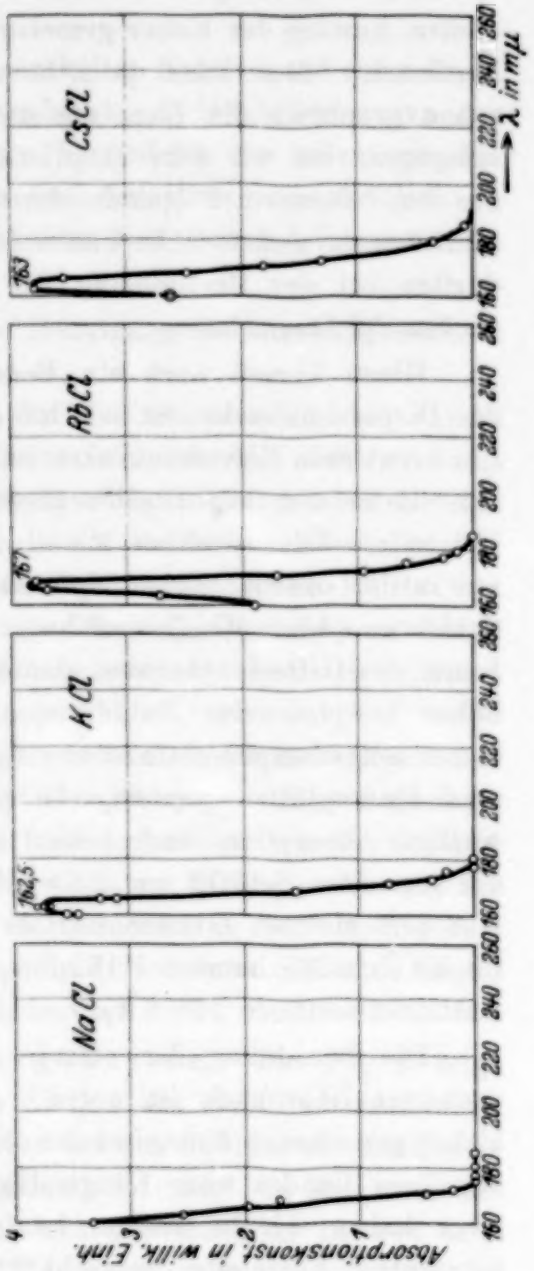
---

* Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **46**, 80, 1927.

** A. H. Pfund, Phys. Rev. **32**, 39, 1928.

*** Wir hatten gesetzt $h\nu$ = Elektronenaffinität des Anions + Gitterenergie — Ionisierungsspannung des Alkaliatoms. Als Gitterenergie hatten wir die Größe $1{,}742 \cdot \frac{N_L \cdot e^2}{r}$ eingesetzt. Diese hatten wir der angegebenen Arbeit von Herzfeld und Wolf (Ann. d. Phys. **78**, 35 und 195, 1929) entnommen. Leider hatten wir übersehen, daß Herr Wolf später in seinem Artikel im Handb. d. Phys. Bd. XX, S. 632, den gleichen Ansatz wie wir versucht hat, nur mit dem theoretisch weniger

so ermittelten Werte als berechnet. Die dann folgenden Vertikalspalten enthalten die Energiedifferenzen zwischen der ersten und den drei auf sie folgenden Energiestufen. In der oben erwähnten Dimensionalbetrachtung ist die Elektronenaffinität des Halogenatoms benutzt. An Alkalihalogeniddämpfen haben Franck und Mitarbeiter* das Auftreten einer zweiten Elektronenaffinität beobachtet. Sie liegt für Jod um 0,94 Volt, für Brom um 0,44 Volt höher gegenüber der ersten. Scheibe** und Franck versuchen diese Elektronenaffinität auch in den Spektren von Halogenidlösungen und -kristallen wiederzufinden. Danach sollten also auch in Kristallen weitere gegenüber der ersten um 0,94 bzw. 0,44 Volt höher gelegene Energiestufen vorhanden sein. Unsere Beobachtungen an Jodidkristallen ergeben im Mittel eine um 1,02 Volt, in Bromiden um 0,52 Volt höhere Stufe.



Im Sinne derartiger Betrachtungsweisen kann man fortfahren: Der photographische Elementarprozeß kann mit einem angeregten, statt mit einem neutralen Alkaliatom enden. In diesem Falle müßte eine um den

anfechtbaren Zahlenfaktor 2,484 vor $\frac{N_L \cdot e^2}{r}$. Leider gibt der von Herrn Wolf benutzte Zahlenfaktor 2,484 statt 1,742 die Beobachtungen sehr viel schlechter wieder. Wir danken Herrn Wolf, uns brieflich auf seinen von uns übersehenen Handbuchartikel aufmerksam gemacht zu haben.

* Franck, Kuhn und Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927.

** G. Scheibe, Ber. Phys.-Med. Soc. Erlangen **59**, 1927; Chem. Zentralbl. 1927, II, S. 2151; ZS. f. Elektrochem. 1928; ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 355, 1929; J. Franck und G. Scheibe, ebenda (A) **139**, 22, 1928.

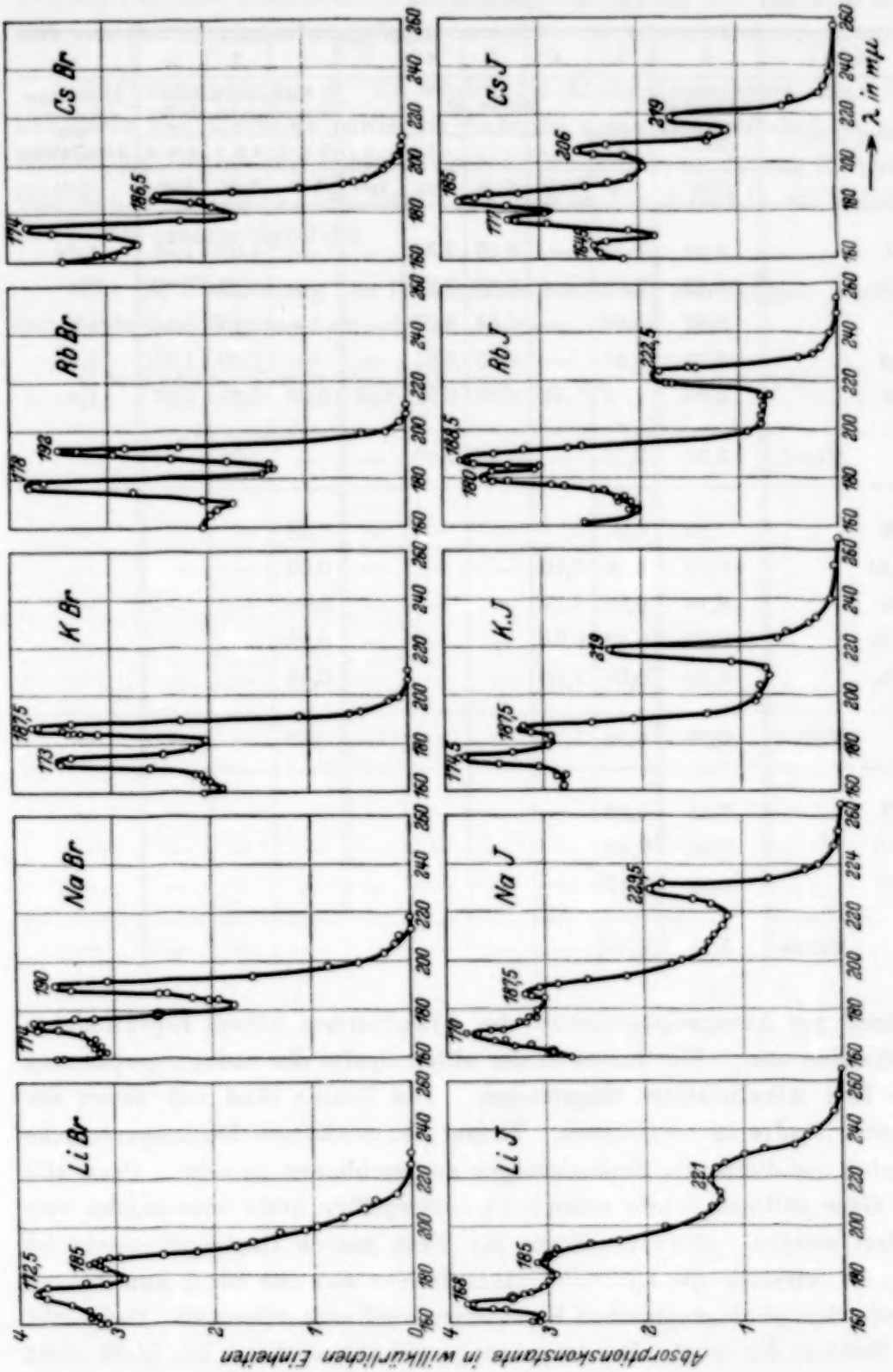

Li Br
Na Br
K Br
Rb Br
Cs Br
Li J
Na J
K J
Rb J
Cs J
λ in mμ
Absorptionskonstante in willkürlichen Einheiten

Fig. 2.

Tabelle 1.

Spalte 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Kristall	berechnet für Bande Nr. 1	Bande Nr.					Energiedifferenz zwischen Bande Nr.			Anregungsspannung des Alkaliatoms
		1	2	3	4	5	1 u. 2	1 u. 3	1 u. 4	
	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
LiJ	5,94	5,59	—	6,67	7,34	—	—	1,08	1,75	1,84
NaJ	5,69	5,39	—	6,58	7,26	—	—	1,19	1,87	2,1
KJ	5,82	5,63	—	6,58	7,07	—	—	0,95	1,44	1,6
RbJ	5,76	5,55	—	6,55	6,85	—	—	1,00	1,30	1,6
CsJ	5,60	5,63	5,99	6,50	6,97	7,50	0,36	0,87	1,37	1,4
Mittel:	5,76	5,56	—	6,58	7,10	—	—	1,02	—	—
LiBr	7,22	6,67	7,15	—	—	—	0,48	—	—	—
NaBr . . .	6,78	6,50	7,10	—	—	—	0,60	—	—	—
KBr	6,75	6,58	7,14	—	—	—	0,56	—	—	—
RbBr . . .	6,63	6,43	6,93	—	—	—	0,50	—	—	—
CsBr	6,40	6,62	7,10	—	—	—	0,48	—	—	—
Mittel:	6,76	6,56	7,08	—	—	—	0,52	—	—	—
KCl	7,43	7,60	—	—	—	—	—	—	—	—
RbCl . . .	7,30	7,40	—	—	—	—	—	—	—	—
CsCl	6,93	7,57	—	—	—	—	—	—	—	—
Mittel:	7,22	7,52	—	—	—	—	—	—	—	—

Betrag der Anregungsspannung des Alkaliatoms höhere Eigenfrequenz vorhanden sein. Wir haben in der elften Spalte die Anregungsspannung der fünf Alkalimetalle eingetragen. Die Zahlen sind mit denen der zehnten Spalte zu vergleichen. Keiner der erwähnten Deutungsversuche scheint uns durch die Beobachtungen ausgeschlossen zu sein. Denn alle für Gase gültigen Werte müssen im Gittergefüge mehr oder minder verändert werden. Die Grundfrage für diese ganzen Deutungsversuche ist die, ob wirklich die Lichtabsorption in der von uns mit 1 numerierten Bande dem photographischen Elementarprozeß zuzuordnen ist. Daß Licht im Bereich der ersten Bande „photographisch“ wirksam ist, steht nicht zur Diskussion. Doch überlappen sich die beiden ersten Banden

so weit, daß eine quantitative Nachprüfung erforderlich ist. Sie wird zurzeit von Dr. Smakula ausgeführt.

Zusammenfassung. Es werden die Absorptionsspektra aller Alkalijodide und -bromide sowie der Chloride vom Cäsium, Rubidium und Kalium bis 160 mμ mit lichtelektrischer Photometrie an dünnen Kristallschichten ausgemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 und in der Tabelle auf S. 818 zusammengestellt.

Für die Überlassung von Hilfsmitteln haben wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sehr zu danken.

Göttingen, Erstes Physikalisches Institut, November 1929.

Die Kausalität in der Quantenmechanik II.

Von **G. W. Kellner** in Berlin.

(Eingegangen am 21. Dezember 1929.)

In dieser Arbeit sollen, anschließend an eine frühere Arbeit*, nach einigen kurzen Bemerkungen über Mehrkörperproblem und zweite Quantelung, Fragen prinzipieller Natur besprochen werden, die teils die Grundlagen für die Überlegungen der genannten Arbeit bildeten, teils durch die Diskussion ihrer Ergebnisse aufgeworfen wurden.

Vorbemerkung. Da in dieser Arbeit gewisse prinzipielle Fragen behandelt werden sollen, so ist der Gebrauch von Formeln nach Möglichkeit beschränkt worden. Wo aber Formeln zum Beweise von Behauptungen gebraucht wurden oder wo irgendwelche Behauptungen näher begründet werden sollten, soll der kleinere Druck anzeigen, daß die betreffenden Stellen zum Verständnis des Prinzipiellen nicht erforderlich sind, sondern nur denjenigen angehen, der sich die Beweise für die Behauptungen genauer ansehen will.

§ 1. Wenn man versucht, die auf das Einelektronenproblem Bezug nehmenden Überlegungen von I auf das Mehrkörperproblem auszudehnen, so stößt man auf gewisse Schwierigkeiten. Zwar können die Gleichungen I (1), (2), (3), also die beiden komplexen Schrödingerschen Wellengleichungen und die Verknüpfung des elektrischen Potentials mit dem Absolutwertquadrat der Wellenfunktion, mit der gleichen Einschränkung, von der dort die Rede war**, auch auf das nichtrelativistische

---

* G. W. Kellner, ZS. f. Phys. **55**, 44, 1929; im folgenden als I zitiert.

** Die Einschränkung der Gültigkeit der angeschriebenen Gleichungen betrifft die Tatsache, daß die Gleichungen (1) und (2) ohne (3) Terme liefern würden, die mit der Erfahrung übereinstimmen, wohingegen die Berücksichtigung der Gleichung (3) der Erfahrung widersprechende Terme liefert. Schrödinger zeigte zwar (Ann. Phys. **82**, 265, 1927), daß bei Voraussetzung der Gültigkeit der Maxwellschen Elektrodynamik die Berücksichtigung der Gleichung (3) in dieser, der Erfahrung nicht entsprechenden Form zur Aufstellung einer konsequenten Feldtheorie unerläßlich ist; doch deutet dieser Widerspruch wohl nur auf die Ungültigkeit der klassischen Elektrodynamik hin. Von verschiedenen Seiten ist versucht worden, zu einer Elektrodynamik zu gelangen, die den Widerspruch beseitigt, siehe z. B. P. Jordan und O. Klein, ZS. f. Phys. **45**, 751, 1927, sowie W. Heisenberg und W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929; doch sind diese Theorien, obwohl in den prinzipiellen Gesichtspunkten ähnlich, in ihren Folgerungen teilweise verschieden. Es schien darum zweckmäßig, hierauf zunächst nicht einzugehen, insbesondere auch nicht auf die Jordan-Kleinsche Theorie, deren Einbeziehung in unsere Überlegungen in I versprochen worden war. Es soll also auch hier die Frage der Mitberücksichtigung der Gleichung (3) als eine Frage der Elektrodynamik zurückgestellt werden. Die Wechselwirkung der Elektronenkontinua und

Mehrkörperproblem Anwendung finden, wobei allerdings noch die von Schrödinger* herrührende Vorschrift hinzuzunehmen ist, daß man aus der Dichte aller Teilchen (einer Funktion im Koordinatenraum, wobei im Falle des N-Körperproblems die in den Gleichungen auftretenden Argumente x, y, z $3N$-Koordinaten vertreten) die elektrische Dichte eines bestimmten Teilchens erhält, indem man über die Koordinaten aller anderen integriert.

Es muß aber ein prinzipiell neues Moment Berücksichtigung finden, das nur beim Mehrkörperproblem eine Rolle spielt, das jedoch in der Schrödingerschen Formulierung des Problems nicht automatisch, sondern nur auf Grund einer neuen Annahme herauskommt. Das ist die Tatsache, daß alle Elektronen untereinander gleich sind, so weitgehend, daß eine Unterscheidung: erstes Elektron, drittes Elektron usw. keinen Sinn beanspruchen kann; kurz, die Notwendigkeit der Anwendung von Bose- oder Fermistatistik auf die betrachteten Teilchen. Insbesondere erkennt man sofort, daß die Anwendung einer solchen Statistik, die die „Wiedererkennbarkeit" eines Teilchens ausschließt, wenn man es einmal aus den Augen verloren hatte, mit dem in I ausgeführten Gedankenexperiment (Rückkehr zum alten Ort durch Zeitumkehr) nicht in Einklang zu bringen ist. Denn es müßte im Falle des Mehrkörperproblems, wenn alle Elektronen zu ihrem alten Platz zurückkehren sollen, und überhaupt bei Anwendung der Schrödingerschen Vorschrift zur Dichtebestimmung eines einzelnen Teilchens vorausgesetzt werden, daß der Begriff: bestimmtes einzelnes Teilchen, z. B. also: drittes Elektron, überhaupt sinnvoll ist; und das ist bei Anwendung von Bose- oder Fermistatistik nicht der Fall.

Gerade dann aber wird der Begriff eines bestimmten einzelnen Teilchens sinnvoll, wenn man sich für das Verhalten ausschließlich dieses Einzelteilchens interessiert. Will man nämlich, um ein Beispiel zu geben, die Lage eines bestimmten Teilchens im Laufe der Zeit verfolgen, so hat man seine Schrödingerfunktion zunächst zum „Zusammenlaufen" zu bringen und dann dauernd am „Zerfließen" zu hindern. Ob man dies durch hohe Potentialwände tut, in die man es einschließt, oder ob man dauernd solche Potentiale einstrahlt, die geeignet sind, das „Zerfließen" von Augenblick zu Augenblick rückgängig zu machen, oder wie sonst,

---

ihre Rückwirkung darf eben nicht so sein, wie Gleichung (3) angibt, sondern sie müßte so berechnet werden, als ob die Elektronen Punktladungen wären, die keine Rückwirkung auf sich selbst zeigen.

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 81, 118, 1926.

ist gleichgültig. Jedenfalls hat das Elektron zu jeder Zeit einen bestimmten, wohlbekannten Ort. Daher kann ich auch in jedem Moment von der Lage oder Dichteverteilung dieses Elektrons sprechen.

Das widerspricht der Bose- oder Fermistatistik nicht; es hindert nur ihre Anwendung insofern, als durch die andauernd wiederholte Messung die Kopplung des ins Auge gefaßten Teilchens mit dem übrigen System um so vollkommener aufgehoben wird, je genauer die Ortsmessung war. Es hat dann keinen Sinn mehr, nach dieser Kopplung zu fragen, also etwa, ob die Wellenfunktion des hervorgehobenen Teilchens symmetrisch oder antisymmetrisch mit den Wellenfunktionen der übrigen Teilchen verknüpft ist.

Daraus folgt, daß für unsere Überlegungen das Mehrkörperproblem keine neuen Gesichtspunkte bringen kann, indem stets der Zusammenhang irgendeines betrachteten Teilchens mit seiner Umgebung aufgehoben werden muß, wenn über es selbst Aussagen gemacht werden sollen. Interessiert man sich nun allein für die Dichte eines einzelnen Teilchens, so hat man in der Schrödingerschen Funktion ein Modell, das vollkommen klassisch und kausal funktioniert.

Es bliebe, da man die Wechselwirkung der Elektronen mangels Interesse am Mehrkörperproblem nicht zu berücksichtigen braucht, die Frage der Rückwirkung des Elektrons auf sich selbst (siehe auch Fußnote **, S. 820). Gerade hierin gehen aber die erwähnten elektrodynamischen Theorien auseinander! Beiden gemeinsam ist, daß die Wellenfunktionen als Matrizen aufgefaßt werden, wodurch sie eine völlig veränderte Bedeutung bekommen. Die Behauptung, daß sie trotzdem denselben Schrödingergleichungen genügen sollen, ist nichts anderes, als eine Festsetzung über die Energiedichte des atomaren Systems*. Weiter werden für die genannten Matrizen gewisse Vertauschungsrelationen hinzugefügt.

Selbstverständlich wird nun auch die elektrische Dichte eine Matrix; und das auch beim Einelektronenproblem! Beim Mehrkörperproblem wäre dieser Tatbestand nicht verwunderlich, da man die Dichten der verschiedenen Teilchen ja nicht einfach addieren darf, sondern die Teilchen stets sorgfältig auseinanderhalten muß; eine Notwendigkeit, die in der Schrödingerschen Formulierung des Problems dazu führte, die Dichte als eine Funktion im Koordinatenraum aufzufassen. Beim Einelektronenproblem muß man sich daran erinnern, daß der Ausdruck „elektrische Dichte" hier nur noch eine façon de parler ist, eine Art der Einführung einer neuen Elektrodynamik, die an die Methode anknüpft, mit der von Heisenberg die Quantentheorie in die Mechanik eingeführt wurde.

Man kann aber auf die folgende Weise eine skalare Funktion angeben, die im Falle des Einkörperproblems auch für die Jordan-Kleinsche Theorie (l. c., Fußnote **, S. 820) das gleiche leistet, wie die skalare, dreidimensionale Wellenfunktion des ursprünglichen Schrödingerschen Einkörperproblems. Das ist eben die gleiche Funktion, die in I betrachtet wurde! Nur muß dabei die Gleichung I (3)

* Vgl. P. Jordan, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. VII, Berlin 1928, S. 201, Fußnote 3.

unberücksichtigt bleiben. Wenn nämlich die Energie des atomaren Systems stets dieselbe bleibt, was infolge des Energiesatzes natürlich stets so ist, wenn die ausgestrahlte Energie als Feldenergie zum System gerechnet wird (das ist bei Jordan-Klein der Fall), so muß stets die Jordan-Kleinsche Gleichung (21), l. c., gelten. Die durch diese Gleichung bestimmte Funktion $\varphi\,(t, N_1', N_2', N_3', \ldots)$ kann aber im Einelektronenproblem eindeutig umgeschrieben werden in eine Funktion $b\,(t, n)$, deren Absolutwertquadrat angibt, welcher Anteil des Elektrons sich gerade im Zustande n befindet. Multipliziert man nun die Größe $b\,(t, n)$ mit der normierten Eigenfunktion $u_n\,(\mathfrak{r})$, und summiert man über alle n, so erhält man wieder die Schrödingersche Wellenfunktion ψ; für diese Funktion gelten aber die in I ausgeführten Überlegungen*.

Für den niemals aktuellen Fall, daß man sich für die Dichte eines Mehrkörperproblems interessiert, hat man aber auf ein solches klassisches Modell zu verzichten, was jedoch, wie schon erläutert, nicht wundernehmen kann.

§ 2. Verfolgt man die Ausführungen von I, so fällt zunächst auf, daß sie nicht nur für die kausal-wellenmechanische, sondern auch für die statistische Deutung der neueren Quantentheorie Bedeutung beanspruchen könnten. Nehmen wir nämlich an, daß wir ein atomares System vor uns haben, das sich in einem beliebigen Zustande befinde, in dem aber nicht etwa gerade die „Lagestatistik" scharf sei; und nehmen wir uns nun vor, die Lagen der Elektronen zu bestimmen, so haben wir jedesmal solche Eingriffe am System vorzunehmen, daß nachher die Wellenfunktionen der Einzelelektronen des Systems (bei Aufhebung ihrer gegenseitigen Kopplung) etwa wie Diracsche δ-Funktionen aussehen. Das ist darum notwendig, weil wir im wellenmechanischen Falle dem Elektron erst einen definierten Ort verschaffen müssen, den es im allgemeinen nicht hat, und weil wir im statistischen Falle nach der Feststellung der Lage der Elektronen eben exakt wissen, wo sie sind, und eben darum die Wahrscheinlichkeitsdichten für die einzelnen Teilchen nur innerhalb sehr enger Bereiche von Null verschieden sein dürfen und dort wegen der noch immer persistierenden Normierung sehr hohe Werte haben müssen. Die Überlegungen des ersten Teiles (etwa § 1 und 2) von I gelten also gleichermaßen für beide Auffassungsweisen der Quantentheorie. Denn es muß jeder Eingriff, den man an einem quantenmechanischen System vornehmen kann, sich durch die quantenmechanischen Gleichungen beschreiben lassen; erstens kennen wir nämlich keine Einflüsse, die durch Größen charakterisiert wären, die in den quantenmechanischen Gleichungen keinen Platz haben; zweitens aber würde man, wenn man solche Größen zuließe, die Gleichungen nicht besitzen, die ihren Einfluß auf das atomare System regeln. Gäbe es nun solche Gleichungen, so könnte man wiederum

* Vgl. auch P. Jordan und O. Klein, l. c., insbesondere S. 758, sowie den Schlußabsatz des § 3 der vorliegenden Note.

dieselben Überlegungen, die wir über die quantenmechanischen Gleichungen anstellten, mutatis mutandis auf die neuen Gleichungen anwenden; es dürfte aber solche Gleichungen überhaupt nicht geben, da keine prinzipielle Unterscheidung der Fälle möglich wäre, in denen das Verhalten des atomaren Systems einerseits durch die quantenmechanischen, andererseits durch diese hypothetischen Zusatzgleichungen beherrscht würde. Denn die Überlegungen von I zeigten ja gerade, daß man z. B. für eine Ortsmessung auch mit den vorliegenden quantenmechanischen Gleichungen allein auskommen kann.

Auch darf man sich nicht vorstellen, daß nach Auffindung eines Teilchens die es betreffende Wellenfunktion vollkommen unwichtig und vernachlässigbar geworden wäre, so daß man ihre vom tatsächlich ermittelten Ort des Teilchens entfernten Teile außer Betracht lassen und die benachbarten Teile dementsprechend umnormieren müßte. Die Persistenz der Normierung muß bei jedem derartigen Eingriff gefordert werden. Läßt man diese Forderung fallen, erkennt man somit der Wellenfunktion jede reale Bedeutung ab, so muß man, scheint es, prinzipiell darauf verzichten, den Einfluß des Meßinstrumentes auf das zu messende Objekt jemals genauer kennenzulernen. Dazu liegt aber um so weniger Veranlassung vor, als in I gezeigt wurde, wie in einem konkreten Spezialfalle dieser Einfluß studiert werden kann.

Man muß also wohl jede Ortsmessung, welche Deutung man auch dem quantenmechanischen Formalismus zugrunde legen mag, als ein „Zusammenlaufen" der Wellenfunktion charakterisieren; und wie man sich dies Zusammenlaufen im einzelnen vorzustellen hat, war eines der Ergebnisse von I. Es ergab sich dabei, daß die statistische Deutung von diesem Standpunkte aus keinen Vorzug vor der kausalen Auffassung besitzt*.

Es soll hier auf ein Versehen hingewiesen werden, das in I unterlaufen ist. Es betrifft die Ausführungen über den „unendlich kleinen Probekörper". Es war dort gesagt worden, daß das unendlich lange Warten ein solcher Probekörper sei. Das ist nur insofern richtig, als nach unendlich langer Zeit der Zustand eines Elektrons bekannt ist; es ist eben der Zustand niedrigster Energie, da jede vernünftige Elektrodynamik ergeben muß, daß ein System nach und nach durch spontane Ausstrahlung in diesen Zustand übergeht, wenn es von außen nicht be-

* Ich erinnere daran, daß I und die vorliegende Note nicht beweisen sollen, daß die statistische Deutung falsch und die kausale richtig ist. Sie sollen Einwände gegen die letztere aus dem Wege räumen und die Gleichwertigkeit beider Deutungen zeigen.

einflußt wird. Man könnte aber den Anfangspunkt, in dem das Elektron vor der Ausstrahlung gesessen hat, und in den es nachher durch Wiedereinstrahlung zurückgeführt werden soll, ganz beliebig wählen; es würde immer in diesen Endzustand niedrigster Energie übergehen. Es ist also der Anfangszustand (oder, wenn man will, der verlangte Endzustand des Rückkehrprozesses) gar nicht eindeutig bestimmt, wenn man nur vorschreibt, daß der Endzustand (bzw. der Anfangszustand des Rückkehrprozesses) der Zustand niedrigster Energie des Systems sein solle. Was diese verschiedenen Möglichkeiten vielmehr unterscheidet, sind die Phasenbeziehungen der Strahlungspartialwellen, die im einen Falle ausgesandt, im Rückkehrprozeß wieder eingestrahlt werden. Daher muß das in § 2 und 3 von I ausgeführte Gedankenexperiment in viel höherem Maße Gedankenexperiment bleiben, als es mir bei Abfassung der Arbeit erschien. Um so deutlicher wird aber wieder die Analogie der quantenmechanischen Akausalität zur gaskinetischen. Will man genau vorhersagen, welches Resultat die Ortsmessung haben soll, so muß man die Kenntnis aller Phasenbeziehungen voraussetzen, ebenso wie in der Gastheorie die Voraussage eines exakten Resultates die Kenntnis aller Lage- und Impulsbeziehungen erfordert.

Eine weitere Analogie zur Gastheorie liegt im folgenden: Bekanntlich ist die Behauptung der Existenz irreversibler Prozesse dem Einwande ausgesetzt, daß man zu jedem Prozeß einen zweiten denken kann, der zeitlich genau umgekehrt verläuft (Loschmidt). Man muß nur den Endzustand des ersten Prozesses zum Anfangszustand des zweiten machen, aber mit genau umgekehrten Impulsen. Dem entspricht, daß man in unserem quantenmechanischen Beispiel den Endzustand des Ausstrahlungsprozesses zum Anfangszustand eines zweiten Prozesses macht, in dem man außerdem die auslaufende elektromagnetische Kugelwelle in eine einlaufende verwandelt hat. Wenn man nun den Begriff der Irreversibilität eines gaskinetischen Prozesses so faßt, daß es ungeheuer unwahrscheinlich ist, daß gerade der Endzustand des ersten Prozesses mit verkehrten Impulsen verwirklicht sei, so wird man ebenso sagen können, daß es ungeheuer unwahrscheinlich ist, daß alle Phasenbeziehungen erfüllt sind, die erfüllt sein müssen, um im Sinne von I das Elektron zum „Zusammenlaufen“ zu bringen. Daher kommt die „Irreversibilität“ des Meßvorganges*. Aber ebenso wie in der kinetischen Gastheorie sagt sie nichts gegen die Kausalität.

* Vgl. auch J. v. Neumann, ZS. f. Phys. 57, 41, 1929, Fußnote ††.

Dieselben Phasenbeziehungen sind auch dann sehr wesentlich, wenn man diejenige Frage betrachtet, die mich überhaupt zu den früheren Überlegungen geführt hat. Wie ich schon damals sagte, und wie oben ausdrücklich wiederholt wurde, hat man eine Ortsmessung mit einem „Zusammenlaufen" der Wellenfunktion zu identifizieren, gleichgültig, wie sie vor der Ortsmessung aussah. Das muß also auch gelten, wenn man eine Ortsmessung so ausführt, daß man ein Elektron auf einem Schirm auffängt. Die Potentiale, die man in die Schrödingergleichung dieses Elektrons einsetzen muß, und die das Zusammenlaufen bewirken, rühren in diesem Falle von den Atomen des Auffangeschirms her. Wären nun die Phasenbeziehungen der Einstrahlungspotentiale und der Elektroneneigenfunktionen unwesentlich, so müßte bei Erfüllung gewisser stets realisierbarer Anfangsbedingungen für einen auffallenden Elektronenstrom jedes Elektron dieses Stromes auf den gleichen Punkt des Schirms fallen. Aber gerade der Einfluß der genannten Phasenbeziehungen ist es, der die jeweils gemessene Streuung hervorbringt.

Es mag gewiß Schwierigkeiten für die Vorstellung bieten, die Ortsmessung auch in diesem Falle durch ein „Zusammenlaufen" der Wellenfunktion zu charakterisieren. Eben zu dem Zwecke aber, solche Schwierigkeiten auszuschalten, die nur von dem Vorstellungsvermögen herrühren, hatte ich in I ein in diesem Zusammenhange möglichst einfaches Beispiel gewählt.

So ist auch der folgende Einwand nicht stichhaltig: Ein Elektron sei in einen Kasten eingesperrt, der aus zwei durch eine Wand voneinander getrennten Abteilungen bestehe. Die Wand habe ein Loch, das durch eine Tür verschlossen werden kann. Nach längerer Zeit wird die elektrische Dichte des Elektrons jedenfalls den ganzen Kasten erfüllen, wenn die Tür offen ist. Der Einwand besteht nun darin, daß nach Schließung der Tür das Elektron mit Bestimmtheit in einer der beiden Abteilungen sein wird; und diese Lokalisierung müßte nach der hier vorgetragenen Deutung durch das Schließen der Tür kausal bewirkt worden sein. Dies aber sei unglaubhaft. Nicht stichhaltig ist der Einwand, weil der geschilderte Kasten ein, wenn auch unvollkommenes Instrument zur Bestimmung der Lage des Elektrons darstellt. Und wir sahen ja schon, daß der Einfluß des Meßinstruments auf das quantenmechanische Objekt stets genau diskutiert werden muß.

Die Tür möge idealisiert werden durch eine Potentialschwelle. Seien nun zunächst die beiden Abteile des Kastens nicht gleich. Dann wird, wenn man die Potentialschwelle langsam in den Kasten hineinschiebt, d. h. die Tür langsam

schließt, nach bekannten Sätzen der Eigenwerttheorie die Anregung sich auf den größeren Teil des Kastens beschränken. Denn zu diesem größeren Teil gehört der niedrigere Eigenwert und somit derjenige, der dem tiefsten Eigenwert des Gesamtkastens am nächsten liegt. Sind die beiden Abteile des Kastens gleich, so liegt Entartung vor, da die beiden Eigenwerte einander gleich werden. Es findet dann ein ständiger Austausch der Anregung zwischen den beiden Kastenhälften statt, etwa wie bei gekoppelten Pendeln. Schwächt man nun ständig die Kopplung, indem man dies „Türpotential" steigert, so geschieht dieser Austausch ständig langsamer, bis er mit dem Unendlichwerden von

$$\int \sqrt{H(x)} \cdot dx,$$

wobei $H(x)$ die Höhe des Potentialberges ist, gänzlich stehenbleibt. Hier kommt es nun wieder auf die Phase dieses Austausches an, ob das Stehenbleiben in der einen oder in der anderen Hälfte erfolgt.

Das langsame Schließen der Tür wurde vorausgesetzt, weil die Schwierigkeiten, die bei einem schnellen Schließen unter Umständen auftreten können, gesucht erscheinen. Ein plötzliches Unendlichwerden des Potentials ist nämlich physikalisch nicht realisierbar.

Ist die Notwendigkeit der Mitberücksichtigung des Einflusses des Meßinstruments einmal erkannt, so darf man nur solche Beispiele heranziehen, wo seine Berücksichtigung mathematisch durchführbar oder sonst einfach überblickbar ist. Ein erstes Beispiel wurde in I gegeben. Ein anderes Beispiel, das aber infolge der in der Theorie noch nicht enthaltenen spontanen Ausstrahlung zurzeit gar nicht behandelt werden kann, dessen für uns wesentliche Resultate gleichwohl ohne Rechnung überblickt werden können, ist das folgende: Man lasse eine ebene monochromatische Elektronenwelle in das Coulombsche Feld eines Atomkerns (Punktladung) eintreten, der die Ladung Ze tragen möge. Was wird geschehen? Entweder wird das Elektron von dem Atomkern eingefangen oder nur abgelenkt. Das erste ist eine Ortsmessung, und zwar eine um so genauere Ortsmessung, je größer Z ist. Wird das Elektron nämlich eingefangen, so wird man bei Vorliegen einer gesicherten Elektrodynamik (Berücksichtigung der spontanen Ausstrahlung) ohne Schwierigkeit verfolgen können, wie die anfangs vorhandene ebene monochromatische Elektronenwelle sich allmählich in die erste Eigenfunktion des Kernpotentials umformt.

Man übersieht den Vorgang schon jetzt etwa folgendermaßen: Man betrachte die ganze Anordnung Kern-Elektronenwelle in einem Kasten, der für Elektronen undurchlässig sei, z. B. in einer Potentialkugel wie in I. Wäre der Kern nicht vorhanden, so bestünde die Elektronenwelle aus der ersten Eigenschwingung dieser Hohlkugel. Setzt man nun den Kern an irgendeiner Stelle, z. B. im Mittelpunkt der Kugel, in diese Welle hinein, so hat man die ursprüngliche Welle zu entwickeln nach Eigenfunktionen des Kernpotentials in dieser Kugel. Dann sind die niedrigsten Eigenwerte und Eigenfunktionen im wesentlichen die nur wenig gestörten Eigenwerte und Eigenfunktionen des Wasserstoffs (mit einer Kernladung Z), die höheren

dagegen noch im wesentlichen die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Hohlkugel, die durch die Anwesenheit des Kerns nur wenig gestört sind. Alle Eigenwerte sind diskret; ein kontinuierliches Spektrum existiert nicht. Alle Übergangswahrscheinlichkeiten sind ohne weiteres auszurechnen. Nimmt man nun noch hinzu, daß es überhaupt spontane Ausstrahlung gibt, d. h. daß die höheren Eigenschwingungen zugunsten der ersten abnehmen müssen, so hat man das oben genannte Resultat. Dabei ist allerdings der Hohlraum von Bedeutung, der das Elektron zwingt, immer „in der Nähe des Kerns" zu bleiben. Da nun die Übergangswahrscheinlichkeiten mit der Vergrößerung des Kastens abnehmen und mit der Erhöhung von Z wachsen, so ist es denkbar, daß sich diese beiden Einflüsse kompensieren lassen; doch ist ein Übergang zum Problem ohne Kasten auf diese Weise kaum durchführbar, da man nicht zum Streckenspektrum gelangt, das jedenfalls auftritt, wenn man den Hohlraum von vornherein wegläßt. Es ist darum die Betrachtung des Problems in einem Hohlraum nicht sehr befriedigend; sie geschah nur, um die Art des Vorganges deutlicher zu machen.

Die erste Eigenfunktion des Kernpotentials nähert sich nun mit wachsendem Z der δ-Funktion beliebig, so daß das Einfangen im wesentlichen eine Ortsmessung ist. Ob das Teilchen nun (bei Voraussetzung eines unendlichen leeren Raums, in dem sich nur Kern und Elektron befinden) eingefangen wird oder nicht, ist wohl eine Frage der Phasenbeziehungen zwischen Elektronenwelle und Kern.

Dabei darf man sich nicht stören lassen durch die Tatsache, daß ein wirklicher Atomkern ebenfalls durch eine Schrödingerwelle zu charakterisieren ist und man darum nicht zu wissen braucht, wo er ist. Der hier betrachtete Atomkern stellt eine Idealisierung des schon früher genannten Auffangeschirms dar. Man darf ihm daher eine unendlich große Masse geben. Hat man nun vorher irgendwann eine Ortsmessung dieses Kerns vorgenommen, so wird er diesen Ort stets behalten.

Es hat den Anschein, als ob durch alle diese Betrachtungen eine Ortsmessung mit einer Phasenmessung verknüpft würde, und daß so die eine auf die andere zurückgeführt werden könnte. Da nun jede Ortsmessung erfordert, daß viele Energieeigenschwingungen angeregt sind und also von einer scharf definierten Energie nicht die Rede sein kann (siehe insbesondere die Ausführungen von I), so ist auch eine Phase nicht zugleich mit einer Energie meßbar. Die Aussage, daß zwei Größen nicht zugleich meßbar sind, ist insbesondere bei Ort und Impuls geläufig. Die statistische Deutung der Quantentheorie meint nun, daß trotz der „Unvertauschbarkeit" von Impuls und Ort beide zwar definiert, aber nicht zugleich meßbar sind. Da die gleiche Situation bei Energie und Phase vorliegt, so sollte man nun sagen, daß zwar beide zugleich definiert, aber nicht gleichzeitig meßbar sind. Es ist aber klar, daß der Begriff der Phase dann, wenn nur eine einzige Eigenschwingung angeregt ist, nicht

sehr sinnvoll ist, da die Wahl der Phase nur einen zeitlichen Nullpunkt festsetzt; und man ist überzeugt, daß eine Aussage über den Nullpunkt der Zeitachse gänzlich bedeutungslos ist und sogar gar keinen Sinn beanspruchen kann. Hier scheint die kausale Auffassung vernünftiger zu sein: Sie behauptet auch im Falle der Messung von Ort und Impuls nicht, daß beide gleichzeitig definiert sind (wenn auch nicht zugleich meßbar); sondern sie meint, daß eine Aussage über das eine gar keinen Sinn hat, wenn man das andere mißt. Wir werden später nochmals auf diese Frage zurückkommen.

§ 3. Die Tatsache, daß man dem weitausgedehnten Elektron zum Zwecke der Messung seines Orts erst einen definierten Ort verschaffen muß, ehe man ihn messen kann, in Verbindung mit der Tatsache, daß je nach der Verschiedenheit der Phasenbeziehungen der eingestrahlten Potentiale sehr verschiedene Messungsergebnisse erhalten werden können, zeigt wieder einmal die Richtigkeit der wohlbekannten Aussage, daß ein quantenmechanisches Experiment sich nicht allein auf ein Objekt bezieht und über dieses Aussagen macht, sondern stets nur eine Beziehung zwischen Objekt und Meßinstrument herstellt. Ein solches Experiment verläuft so: Man hat ein Meßinstrument, das in der Lage ist, einen bestimmten Zustand herzustellen; die Frage, die das einzelne Experiment entscheidet, ist dann die, ob dieser Zustand wirklich hergestellt worden ist oder nicht. Es ist wiederum einleuchtend, daß dies nur daran liegt, daß man in der Quantentheorie keinen eigentlichen „unendlich kleinen Probekörper“ hat. Die Beeinflussung des Objekts durch das Meßinstrument ist nicht mehr, wie in der klassischen Theorie, zu vernachlässigen, sondern bildet geradezu einen wesentlichen Bestandteil der Messung. Diese Tatsache als Ursache und Lösung des quantenmechanischen Grundproblems aufzufassen, erscheint mir folgerichtiger als der Versuch, das Problem durch die Behauptung der Ungültigkeit des Kausalgesetzes zu beseitigen, oder es durch die Schaffung eines neuen Begriffes zu umgehen, daß nämlich die raumzeitliche und die kausale Beschreibungsweise in einem reziproken Verhältnis stehen.

Es soll hier auf den oft benutzten Vergleich hingewiesen werden, daß das Vorhandensein einer oberen Grenze der erreichbaren Meßgenauigkeit einer oberen Grenze der Ausbreitungsgeschwindigkeit physikalischer Wirkungen analog sei. Dem widerspricht nicht nur, daß diese obere Geschwindigkeitsgrenze de facto gar nicht konstant ist (Gravitationsfeld), während man eine solche Inkonstanz des Wirkungsquantums kaum vermuten würde, sondern die obere Geschwindigkeitsgrenze ist auch unab-

hängig von irgendwelchen Möglichkeiten der Messung, wohingegen die obere Genauigkeitsgrenze nur bei gleichzeitiger Messung verschiedener (unvertauschbarer) Größen in Erscheinung tritt und ausschließlich daher rührt, daß es keine beliebig kleinen Probekörper gibt, deren Einfluß auf das zu messende Objekt vernachlässigt werden könnte.

Falls man mit der Wellentheorie des Elektrons Ernst machen will, wird niemand erwarten, Lage und Impuls eines Teilchens gleichzeitig bestimmen zu können, da eine Lagebestimmung das Vorhandensein eines Wellenpaketes, eine Impulsbestimmung das Vorhandensein einer ebenen monochromatischen Welle voraussetzt, also die Existenz gänzlich verschiedener räumlicher Gestalten. In diesem Zusammenhange möchte ich zunächst auf die sehr interessanten Ausführungen Schrödingers* hinweisen, die sich eben mit den Gestaltseigenschaften der Welle befassen. Er stellt fest, daß für die Wirklichkeit alle Gestaltsfaktoren von Bedeutung sind, und nicht nur diejenigen, die man „auf den ersten Blick" sieht, indem nämlich das Meßinstrument stets eine verallgemeinerte Fourieranalyse am Objekt vornimmt. Die Verallgemeinerung besteht darin, daß ein Meßinstrument zur Impulsbestimmung gerade die monochromatischen Wellen herausschält, ein Instrument zur Ortsbestimmung dagegen (was Schrödinger nicht ausdrücklich sagte) die den Ort des Teilchens charakterisierenden Diracschen δ-Funktionen.

Zweitens erinnere ich an die Wellentheorie des Lichtes. Hier würde man man wohl von vornherein nicht vermutet haben, daß man Lage und Impuls (Frequenz) eines Lichtquants zugleich genau messen kann: doch kann man auf das Lichtquant genau die gleichen Rückläufigkeitsüberlegungen anwenden, die ich in I auf das Elektron angewendet habe. Auch hier muß durch geeignete elektrodynamische Beeinflussung das Lichtquant wieder an einer Stelle konzentriert werden können, wenn es ursprünglich von einem Atom ausgestrahlt worden ist. (In Spezialfällen ist ein geeignet aufgestellter Hohlspiegel ausreichend. In anderen genügt dieser nicht: dann müssen wieder Phasenübereinstimmungen bestehen, so daß man wie früher von der Irreversibilität des Emissionsaktes sprechen kann.)

Der Vergleich mit der Lichttheorie zeigt aber nun einen für die Beurteilung der Sachlage wesentlichen Punkt auf. Man kann wohl kaum der Ansicht sein, daß es Sinn hätte, nach der Bahn eines Lichtquantes, also nach seinem Orte in jedem Augenblick zu fragen. Sondern sein Ort hat nur dann eine Bedeutung, wenn es aufgefangen wird und sein Ort

* E. Schrödinger, Naturwissenschaft **17**, 486, 1929; Planckheft.

damit zur Messung kommt. In keinem anderen Augenblick interessieren wir uns wirklich für seinen Ort. Am Beugungsgitter oder dergleichen interessieren wir uns in Wirklichkeit nur für die Frequenz (Impuls, Energie), für den Ort aber nicht. Mit dem Elektron verhält es sich genau ebenso. Für seinen Ort interessieren wir uns nur, wenn es aufgefangen werden soll, nirgends sonst; sein Impuls ist von Bedeutung z. B. für die Elektronenbeugung oder den Comptoneffekt zur Beurteilung der verschobenen Linie, wobei aber wieder der Ort nicht interessiert. Es ist klar, daß die Wellentheorie des Elektrons auf nicht mehr Fragen Antwort gibt, als die Wellentheorie des Lichtes. Und dort konnte man von der Sinnlosigkeit der Frage nach der Bahn des Lichtquants von vornherein überzeugt sein.

Eine sinnvolle und das Wesentliche heraushebende Behandlung des Comptoneffekts ist durch Schrödinger* gegeben worden. Er berechnet die Frequenz der verschobenen Linie, sowie Impulse und Ablenkungswinkel der Wellen, ohne daß von dem Ort des Elektrons die Rede ist. Man könnte aber auch ein dem Comptonversuch analoges Experiment dazu benutzen, um den Ort des streuenden Elektrons festzulegen. Das wäre eine Versuchsanordnung, die etwa dem Heisenbergschen γ-Strahlmikroskop entspricht. Schrödinger überlagerte der einfallenden ebenen monochromatischen Elektronenwelle eine zweite, auslaufende, so, daß das Absolutwertquadrat der durch Superposition entstandenen Gesamtwelle eine „Dichtewelle" ergab, die aus einer Schar von parallelen Netzebenen bestand. An diesem System von Netzebenen wurde dann eine einfallende ebene monochromatische Lichtwelle nach der Braggschen Beziehung gespiegelt, und es ergab sich, daß durch die Benutzung der Braggschen Beziehung zwischen den Frequenzen, Wellenlängen und Wellennormalen der vier Wellen (ein- und auslaufende Elektronenwelle, ein- und auslaufende Lichtwelle) gerade die bekannten Comptonschen Beziehungen herauskamen.

Selbstverständlich ist die auslaufende Lichtwelle wieder eine ebene monochromatische Welle, und es ist von dem Ort des streuenden Elektrons nicht die Rede. Will man erzielen, daß durch die auslaufende Lichtwelle der Ort des streuenden Elektrons festgelegt wird, so muß man als auslaufende Lichtwelle eine Kugelwelle vorschreiben, die von dem streuenden Elektron auszugehen scheint. Man erzielt dies folgendermaßen: Man überlagere der einfallenden ebenen monochromatischen Elektronenwelle eine zum gleichen Energieeigenwert gehörige auslaufende Elektronen-

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **82**, 257, 1927.

kugelwelle. Das Absolutwertquadrat der durch Superposition entstehenden Gesamtwelle ergibt eine elektrische „Dichtewelle", die aus einer Schar konfokaler Rotationsparaboloide besteht. Läßt man auf diese Dichtewelle eine ebene monochromatische Lichtwelle auffallen, so wird sie, falls der Abstand der Netzparaboloide geeignet gewählt ist, nach der Braggschen Beziehung (diese in einem erweiterten Sinne verstanden) so gespiegelt, als ob sie von dem gemeinsamen Brennpunkt der Paraboloide herkäme. Auf diese Weise kann der Ort des streuenden Elektrons festgelegt werden*. Selbstverständlich besteht nun die Unsicherheit bezüglich des Impulses (auslaufende Elektronenkugelwelle)**.

Zunächst überzeugt man sich leicht, daß man es durch Wahl des Koordinatensystems (in vier Dimensionen!) stets erreichen kann, daß die Wellennormalen von einfallender Licht- und Elektronenwelle einander parallel oder antiparallel sind. Dadurch ist das Koordinatensystem bis auf eine Translationsbewegung in der durch die Wellennormalen gekennzeichneten Richtung festgelegt. Dies kann man noch benutzen, um die Wellenlängen der beiden Wellen in das erforderliche Verhältnis zu bringen. Sei also nun in diesem Koordinatensystem eine ebene monochromatische, in der Richtung $-x$ einfallende Elektronenwelle, sowie eine vom Punkte $r = 0$ auslaufende monochromatische Elektronenwelle (Kugelwelle) gegeben, die beide der Schrödingerschen Wellengleichung für den gleichen Energieeigenwert genügen sollen:

$$\frac{1}{\sqrt{1+a^2}} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(Et+px)} \quad \text{und} \quad \frac{a/r}{\sqrt{1+a^2}} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(Et-pr)}.$$

* Diese Art der direkten Ortsmessung ist Herrn L. Infeld entgegenzuhalten der in ZS. f. Phys. **57**, 411, 1929 das Bestehen einer solchen Möglichkeit verneint.

** Auch hier kann man, wie bei der Schrödingerschen Behandlung des Comptoneffekts, die Frage stellen, woher denn die zu superponierende auslaufende Welle kommt; die Wahl der Phasen der einfallenden Licht- und Elektronenwelle kann nämlich, wie man sofort sieht, keinen Einfluß darauf haben, ob nun wirklich ein Comptoneffekt nach Schrödinger oder die hier beschriebene Ortsmessung entsteht. Es hat den Anschein, als ob diese Frage auf die folgende Art zu lösen sei: Das, was man in der Quantentheorie messen kann, ist in der nichtrelativistischen Schrödingerschen Formulierung die elektrische Dichte, in der relativistischen Diracschen Formulierung der Viererstrom. Diese Größen kann man also auch als Anfangswerte für einen neuen, nunmehr zu betrachtenden Vorgang vorschreiben. Nun braucht man aber in der Schrödingerschen Formulierung zwei, in Diracs Formulierung acht reelle zeitliche Randwerte, um das zu behandelnde Problem eindeutig lösbar zu machen. Da man aber nur halb so viel messen und darum halb so viele Anfangswerte vorgeben kann, kann man das Problem nur so eindeutig lösbar machen, indem man die gleichen Größen zweimal als zeitliche Randwerte vorgibt, nämlich am Anfang und am Ende des Prozesses. Das bedeutet, daß man bei der Schrödingerschen Behandlung des Comptoneffekts sowohl am Anfang, wie auch am Ende des Prozesses die Dichte einer ebenen Welle als Randwert vorgeben muß, bei unserer Behandlung des Heisenbergschen Gammamikroskops am Anfang die Dichte der ebenen Welle, am Ende die Dichte der Kugelwelle. Damit würde die Frage nach der Herkunft der zu superponierenden Welle geklärt sein. Auf die weiteren Folgen dieser Vermutung soll aber hier nicht eingegangen werden.

Die Phasenkonstante werde 0 gesetzt. Dann ist nach der Schrödingerschen Amplitudengleichung

$$p^2 = 2mE.$$

Wenn man diese Wellen superponiert und das Absolutwertquadrat (elektrische Dichte) bildet, so resultiert

$$\varrho = \frac{1}{1+a^2} + \frac{a^2/r^2}{1+a^2} + \frac{2a/r}{1+a^2} \cdot \cos\left[\frac{2\pi p}{h}(x+r)\right],$$

$$r^2 = x^2+y^2+z^2, \quad y^2+z^2 = u^2, \quad r^2 = x^2+u^2;$$

somit

$$\varrho = \frac{1}{1+a^2}\left\{1 + \frac{a^2}{x^2+u^2} + \frac{2a}{\sqrt{x^2+u^2}} \cdot \cos\left[\frac{2\pi p}{h}(x+\sqrt{x^2+u^2})\right]\right\}.$$

Ist nun das Produkt pr groß gegen h, also p groß gegen h/r, welcher Fall allein das Interesse für sich beansprucht, so variieren $1/r$ und $1/r^2$ nur noch sehr langsam gegen den Kosinus. Auf welchen Flächen liegen nun die Maxima des Kosinus?

$$\cos\left[\frac{2\pi p}{h}(x+\sqrt{x^2+u^2})\right] = 1; \quad \text{also} \quad \frac{p}{h}\cdot(x+\sqrt{x^2+u^2}) = k,$$

wo k eine ganze, nichtnegative Zahl bedeuten mag.

$$x - \frac{hk}{p} = -\sqrt{x^2+u^2}; \quad x^2 + \frac{h^2k^2}{p^2} - 2\cdot\frac{hk}{p}\cdot x = x^2+u^2,$$

$$-\frac{hk}{p} = q, \quad \boxed{u^2 = 2qx + q^2.}$$

Dies ist mit $k = 0, 1, 2, 3, \ldots$ eine Schar von konfokalen Rotationsparaboloiden, die nach $x = -\infty$ geöffnet sind.

Der Normierungsfaktor $1/\sqrt{1+a^2}$ wurde hinzugefügt, um für alle a, also für alle Amplitudenverhältnisse der beiden Elektronenwellen, die Normierung aufrechtzuerhalten.

Allerdings ist, wenn man die genannte stationäre Lösung der Schrödingerschen Gleichung betrachtet, der Elektronenort nicht genau bestimmt; es ist ja im ganzen Raume eine Dichte der auslaufenden Welle vorhanden, wenn sie auch nach außen stark abnimmt. Man darf auch nicht argumentieren, daß jedenfalls ein Punkt ausgezeichnet sei, den man den Ort des Elektrons nennen könne. Denn wenn man sofort nach dem beschriebenen Experiment ein zweites, ähnliches, an einem Punkte macht, der sehr weit von dem ersten Brennpunkt entfernt ist, so kann man auch dort das Elektron erhalten. Es müßte sich also bei geeigneter Wahl der Entfernung und der Zeit zwischen beiden Experimenten mit Überlichtgeschwindigkeit bewegt haben. Das aber ist unmöglich.

Wollte man ganz exakt vorgehen, so müßte man das erste Entstehen der Elektronenkugelwelle beobachten, d. h. eine nichtstationäre Superposition vieler auslaufender Kugelwellen betrachten, deren Wellenkopf sich mit abnehmender Amplitude mit Gruppengeschwindigkeit vom Zentrum aus verbreitet. Da man nun zur Braggschen Reflexion mindestens zwei Netzparaboloide braucht, so würde die Verwandlung der einfallenden ebenen Lichtwelle in eine auslaufende Kugelwelle zum ersten Male dann ermöglicht werden, wenn die entstehende Elektronenkugelwelle einen „Durchmesser" von einer Lichtwellenlänge erreicht hat. Im übrigen ist auch der Brennpunkt der optischen Kugelwelle in seiner Lage nur bis auf eine Lichtwellenlänge bestimmt. Nimmt man dies zusammen, so folgt, daß man den Elektronenort bestenfalls mit einer Genauigkeit bis auf eine Lichtwellenlänge bestimmen kann.

Man bemerkt, daß dieses Experiment, obwohl die Gesetze des Comptoneffektes infolge Verwendung der Schrödingerschen Methode (Braggsche Beziehung) gewiß erfüllt sind, sich kaum zum Studium des Comptoneffektes eignet. Denn das anscheinend im Brennpunkte zusammengelaufene Elektron besteht nun, nach seiner Ortsbestimmung, aus einer auslaufenden Kugelwelle und läuft darum gleichmäßig nach allen Richtungen auseinander. Wo es dann später aufgefangen wird, ist nicht mehr eine das Comptonphänomen betreffende Frage, sondern wird durch die Beziehungen zwischen dieser Kugelwelle und dem Auffangeschirm (oder einem beliebigen anderen Meßinstrument) geregelt. Für die Beschreibuug des Comptoneffektes ist nicht unsere Behandlungsweise angemessen, sondern die Schrödingersche. Es ist stets notwendig, genau zu unterscheiden, welchem Zweck ein Experiment eigentlich dienen soll. Ein Experiment zur Ortsmessung kann nicht zugleich zur Impulsbestimmung dienen und umgekehrt. Es muß beachtet werden, daß zwischen der Ortsmessung durch das γ-Mikroskop analog dem Comptoneffekt und dem Auffangen auf einem Schirm keinerlei logische Verbindung besteht, sondern das eine ist vom anderen ganz unabhängig. Und es war noch immer so, daß zum Studium der elementaren physikalischen Gesetze das einfachste Beispiel das zweckmäßigste ist.

Will man den Comptoneffekt beschreiben, so muß man es tun wie Schrödinger (l. c.). Für den Comptoneffekt selbst hat der Ort des streuenden Elektrons kein Interesse. Ein anderes Beispiel für einen ähnlichen Sachverhalt wurde am Schlusse des § 2 dieser Note gegeben. Ein weiteres Beispiel ist auch in den Überlegungen des § 1 enthalten. Und der gleiche Sachverhalt scheint in der Quantentheorie überall vorzuliegen. Es ist in der Natur sinnlos, nach gewissen Größen gleichzeitig zu fragen. Aber es ist auch nicht erforderlich.

Hier könnte man eher einen Vergleich mit der Relativitätstheorie wagen: Auch diese Theorie hat gewisse Fragestellungen der klassischen Theorie als sinnlos und unnötig erkannt, z. B. die Frage nach der absoluten Bewegung; und so zeigt die Quantentheorie, daß es sinnlos und unnötig ist, nach Dingen gleichzeitig zu fragen, die, wie ich an mehreren Beispielen erläuterte, gleichzeitig niemanden interessieren; so z. B. Impuls und Ort, oder Energie und Phase, oder der Ort eines bestimmten Teilchens innerhalb eines Mehrkörpersystems. Um so mehr ist es unnötig, nach diesen „unvertauschbaren“ Größen gleichzeitig zu fragen, als es eben eine Größe gibt, die in der notwendigen Weise auf alle berechtigten Fragen eine eindeutige Antwort gibt: die Schrödingersche Wellenfunktion.

Wenn, wie es den Anschein hat, die nächste Entwicklung der Quantentheorie dahin geht, diese Wellenfunktion wieder als Matrix und somit als unvertauschbar mit irgendwelchen anderen Größen aufzufassen, so wird man wiederum danach suchen müssen, Größen aufzufinden, die skalar und mit allen anderen Größen vertauschbar sind, um mit diesen den Zustand der Dinge zu beschreiben. Unter diesem Gesichtspunkte scheint es, als ob die augenblickliche Formulierung der Quantengesetze, der heute beschrittene Weg zu ihrer Auffindung, noch viel Ballast enthielte* und eine Formulierung erst gefunden werden muß, die von vornherein, wie die fertig vorliegende Relativitätstheorie, eine Stellung unbeantwortbarer Fragen gar nicht erst erlaubt. Ich hoffe, durch die vorstehenden Überlegungen wahrscheinlich gemacht zu haben, daß die Gültigkeit des Kausalgesetzes in einer solchen Formulierung durchaus gewahrt werden kann.

Berlin, Inst. f. theor. Phys. d. Univ., den 19. Dezember 1929.

---

* Auch von M. Planck wurde in „Das Weltbild der neuen Physik", Leipzig 1929, insbesondere Seite 40, kritisiert, daß viele Begriffe, die aus der klassischen Theorie stammen, in die Quantentheorie übernommen worden sind, ohne Prüfung der Frage, ob ihnen auch noch der ursprüngliche Sinn zugrunde liegt oder überhaupt zugrunde liegen kann.

Über Serien von Kombinationslinien im Neonspektrum.

Von **Nils Ryde** in Lund.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1929.)

Es wird eine Untersuchung der beim Neon im elektrischen Felde entstehenden Kombinationslinien mittels sowohl der Starkschen wie der Lo Surdoschen Methode beschrieben. Eine Anzahl von über 100 „verbotenen" Linien innerhalb des Wellenlängengebiets 5800 bis 4250 Å ist beobachtet und identifiziert, wodurch frühere Untersuchungen von Foster und Rowles ergänzt werden. Von diesen Linien sind für einige Kombinationen vom Typus $p - nf$ und $p - ng$ die Wellenlängen bei der Abwesenheit eines Feldes durch ein extrapolatorisches Verfahren bestimmt. Da die p-Terme bekannt sind, ist es hierdurch möglich, die Größe der sonst schwierig zu bestimmenden Bergmann- bzw. Über-Bergmannterme zu schätzen. — Die im elektrischen Felde auftretenden Typen von Liniengruppen werden systematisiert. — Für einige $p - np$-Kombinationslinien ist ein quadratischer Effekt des Feldes nachgewiesen worden.

Einleitung. Das Studium der Kombinationen zwischen Termen, die nur unter dem Einfluß des elektrischen Feldes zum Kombinieren gebracht werden können, das durch die grundlegende Arbeit von J. Koch im Heliumspektrum eingeleitet wurde, ist seitdem durch Untersuchungen des Starkeffekts auf eine Zehnzahl von Elementen ausgedehnt worden, unter denen das Neon ein gewisses Interesse verdient, nicht zum wenigsten zufolge der nahezu vollständigen Kenntnis seines normalen Spektrums, die durch die Untersuchungen von Paschen* erhalten worden ist. Schon das erste experimentelle Studium des Starkeffekts im Neon von H. Nyquist** brachte verschiedene neue Linien unbekannten Ursprungs zutage. Später stellte K. W. Meissner*** fest, daß diese nicht von Kombinationen zwischen den damals bekannten Paschentermen herrühren konnten. Durch Untersuchungen von W. Tschulanowsky**** und J. S. Foster† über Kombinationslinien im Heliumspektrum und von H. M. Hansen, T. Takamine und S. Werner†† im Quecksilberspektrum konnte das Auftreten eines anderen Typus von Kombinationslinien, als die

---

* F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919 wie auch ebenda **63**, 201, 1920.
** H. Nyquist, Phys. Rev. **10**, 226, 1917.
*** K. W. Meissner, Mitt. d. Phys. Ges. Zürich **19**, 64, 1919.
**** W. Tschulanowsky, ZS. f. Phys. **16**, 300, 1923.
† J. S. Foster, Phys. Rev. **23**, 667, 1924.
†† H. M. Hansen, T. Takamine und S. Werner, De Danske Vidensk. Selsk. Math.-fysiske Medd. **5**, 3, 1924.

von Koch, Stark u. a. beobachteten $p - np$-, $s - ns$- und $s - nd$-Kombinationen sind, konstatiert werden, und zwar Linien vom Typus $p - nf$, $p - ng$, $p - nh$ usw. Diese letzteren Linien, von denen wohl früher mehrere beobachtet, aber als Komponenten der $p - nd$-Linien gedeutet worden waren, treten in der unmittelbaren Nähe derselben auf, während dagegen die ersteren mehr isoliert im Spektrum liegen. In einer kürzlich erschienenen Arbeit über den Starkeffekt im Neon von J. S. Foster und W. Rowles* wird eine Anzahl von etwa 80 Kombinationslinien innerhalb der ungefährlichen Wellenlängengebiete 6270 bis 5800 und 5340 bis 4260 Å angegeben. In der vorliegenden Untersuchung sind mehr als 100 Kombinationslinien im Neonspektrum innerhalb des Wellenlängengebiets 5800 bis 4250 Å beobachtet und identifiziert worden. Ich habe mit erheblich kleineren Feldstärken, < 53 kV/cm, als Foster und Rowles, maximal 137 kV/cm, gearbeitet. Dies hat in bestimmter Hinsicht Vorteile bewirkt, besonders bei der Beobachtung schwächerer, vom Felde stark beeinflußter Linien, die bei höheren Feldstärken ganz oder zum Teil verschwinden, während andererseits die schwächeren Feldstärken nicht so große Aufspaltungen liefern, wie wegen der vollständigen Analyse der Termmultiplizität zu wünschen wäre.

Experimentelle Anordnung. Den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Lichtemission der Neonatome habe ich studiert teils nach der Kathodenschichtmethode, die Lo Surdo zuerst verwandte, teils nach der Starkschen Kanalstrahlmethode. Die starke Kathodenzerstäubung, die bei einem Element mit so hohem Atomgewicht wie dem Neon von einer ganz anderen Größenordnung als z. B. beim Wasserstoff oder Helium ist, hat zur Folge, daß die Entladungsröhren, die zum Gebrauch der Kanalstrahlmethode gemäß der Anzeigen von Stark gebaut sind, nach relativ kurzem Betrieb unbrauchbar werden. Es ist mir jedoch gelungen, einige Spektrogramme mit einer Röhre von modifiziertem Starktypus (zentrierter Strahlengang) zu erhalten. Die Linienschärfe auf diesen Spektralaufnahmen ist aber nicht ganz befriedigend, was von der Schwierigkeit herrührt, die Versuchsbedingungen während der langen Belichtungszeiten — etwa 25 Stunden —, die bei dieser Methode erforderlich sind, konstant zu halten.

Ein besserer Erfolg ist mit Entladungsröhren nach der Kathodenschichtmethode erzielt worden. Der von mir benutzte Typus ist zunächst einem Entladungsrohr ähnlich, das von J. Stark, O. Hardtke und

* J. S. Foster und W. Rowles, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 80, 1929.

G. Liebert* beschrieben worden ist. Die Kathode war abnehmbar und mittels eines Schliffes am übrigen Teile des Entladungsrohres befestigt. Die erste Kathodenschicht, die durch Regelung des Druckes auf eine Länge von etwa 2 mm abgepaßt wurde, bildete den am intensivsten leuchtenden Teil des Rohres. Die Druckabnahme infolge des Selbstevakuierens wurde durch kontinuierliche Gaszuführung kompensiert. Die Belichtungszeiten betrugen bei dieser Methode 1 bis 2 Stunden bei einer Stromstärke von 2 bis 1 Milliamp. Als Spannungsquelle wurde ein Hochspannungsaggregat mit vier Gleichrichterröhren gebraucht. Ein Lampenwiderstand von etwa 100000 Ohm war in die Hochspannungsleitung eingeschaltet, um die Entladung zu stabilisieren. Die Röhrenspannung betrug 4000 bis 10000 Volt. Für das benutzte Neongas war garantiert, daß es mindestens 99,5 % Neon enthalte; von den vorhandenen Verunreinigungen gab sich das Helium eben noch auf den Spektralaufnahmen zu erkennen.

Zur optischen Analyse wurde ein Spektrograph verwandt, der mit einem ganzen und zwei halben Rutherfordprismen und Steinheilquarzlinsen von etwa 80 cm Brennweite versehen war. Die Kassette hatte eine schwach gekrümmte Plattenlage. Die Dispersion betrug bei H_β 18,9 Å/mm und bei H_γ 11,0 Å/mm. Die Lichtquelle wurde stigmatisch auf dem Spalt mittels eines Zeisstessars von 9 cm Brennweite abgebildet, und der Polarisationszustand wurde mit einem in den Strahlengang eingeführten Wollastonprisma analysiert.

Meßmethode und Messungsergebnisse. Wie Tschulanowsky** zuerst betonte, kann eine Ausmessung der $p - nf$-, $p - ng$- usw. Linien zur Bestimmung der Bergmann- und Über-Bergmannterme benutzt werden, und da im Neon die komplexe Natur des Schlußzustandes bekannt ist, sollte ein Überblick über die Multiplizität des Anfangszustandes erhalten werden können. Um diese Bestimmung für eine Anzahl von Kombinationslinien vom erwähnten Typus auszuführen, habe ich die Lage der Linien bei verschiedenen Feldstärken gemessen und auf $F = 0$ extrapoliert. Vier verschiedene Platten sind im allgemeinen gebraucht worden, auf denen die Ausmessungen bei maximaler Feldstärke ausgeführt worden sind, die zwischen etwa 20 bis 50 kV/cm variiert hat. Der Einfluß des elektrischen Feldes auf einige Neonlinien, der seinerseits von der Aufspaltung der Wasserstofflinien auf nach der Kanalstrahlmethode gemachten Aufnahmen festgestellt wurde, hat zur Bestimmung der Feldstärke gedient.

---

* J. Stark, O. Hardtke und G. Liebert, Ann. d. Phys. **56**, 569, 1918.
** W. Tschulanowsky, l. c.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten für eine Anzahl wohldefinierter $p - nf$- und $p - ng$-Kombinationslinien die auf diese Weise bestimmten Wellenlängen (in Å), nebst den Bergmann- bzw. Über-Bergmanntermen (in cm^{-1}), und als Maß der Größe der Verschiebungen die Differenz in Wellenzahlen ($\Delta\nu_{50}$) zwischen der Lage der Linien für $F = 0$ und $F = 50$ kV/cm. Von den beiden Angaben der $\Delta\nu_{50}$ bezieht sich die obere auf die p-Komponente, die untere auf die s-Komponente der Kombinationslinien. Die von Foster und Rowles in einigen Fällen beobachtete Aufspaltung der s-Komponente der Kombinationslinien hat mit der benutzten Dispersion und Feldstärke nicht festgestellt werden können, aber im allgemeinen ist eine Verbreiterung der s-Komponente beobachtet worden. Die Linien der Tabellen sind nach Serien geordnet, und außerdem sind die Serien in Gruppen mit derselben inneren Quantenzahl im Endzustande zusammengestellt*. Eine Stütze für die Extrapolation, die ich mir erlaubt habe, ist der fast lineare Verlauf der Verschiebungen der Kombinationslinien, was namentlich bei den g-Termkombinationen der Fall ist. Für einige Linien, deren Verschiebungen sehr klein sind, hat die feldfreie Lage der Linien ziemlich genau durch Visieren direkt auf den Platten festgestellt werden können. Letzteres Verfahren haben Foster und Rowles auch bei stark verschobenen $p - nf$-Kombinationslinien benutzt, aber die Genauigkeit dürfte dabei nicht so groß gewesen sein.

Die Termmultiplizität ist ohne Zweifel größer, als die Beobachtungen ergeben haben; theoretisch ist für die Bergmann- und Über-Bergmannterme ebenso große Multiplizität wie für die d-Terme zu erwarten.* Dies Ausfallen wird wahrscheinlich durch fehlende Intensität der betreffenden Kombinationslinien verursacht; vielleicht hat die benutzte Dispersion in einigen Fällen bei den betreffenden Feldstärken nicht völlig ausgereicht, um eine Auflösung zu erhalten. Das ist z. B. der Fall innerhalb der Gruppe $2p_i - nf$ ($i = 2, 5, 7, 10$); hier haben drei verschiedene Termserien festgestellt werden können: eine f'- und zwei f-Serien. Einer der f-Terme ist wahrscheinlich doppelt, da es Foster und Rowles bei einer Aufnahme mit Verwendung größerer Dispersion und Feldstärke gelungen ist, eine Auflösung der von mir bei Abwesenheit des Feldes bei 4697,79 Å gefundenen Linie zu erhalten. Eine weitgehende Analogie zwischen den f- und g-Termen bezüglich Termanzahl und Kombinationsbeziehungen kann aus den Tabellen herausgelesen werden, infolgedessen Durchbrechungen der Auswahlsregeln für die innere Quantenzahl vorliegen müssen.

---

* A. Landé, Phys. ZS. **22**, 417, 1921; ferner ZS. f. Phys. **17**, 292, 1923.

Wie aus den Tabellen deutlich hervorgeht, ist immer die erste Linie einer Serie vom betreffenden Typus violettverschoben, worauf mit wachsendem n die Verschiebungen abnehmen, um bei einem bestimmten n-Wert zur Rotverschiebung überzugehen, die dann mit immer weiter steigenden n-Werten vergrößert wird. Dieser Übergang von der Violettverschiebung zur Rotverschiebung findet bei den $p - nf$-Kombinationen

Tabelle 1.
$p - f$-Kombinationen.

	n	λ	f-Term	$\Delta\nu_{50}$		n	λ	f'-Term	$\Delta\nu_{50}$
$2p_i - nf$-Serien, $i = 10, 7, 5, 2$					$2p_i - nf'$-Serien, $i = 10, 7, 5, 2$				
$2p_{10}$-nf	4	5319,80	6879,2	+ 6,7 + 6,3	$2p_{10}$-nf'	4	5103,84	6864,5	+
	5	4699,42	4398,4	— 10,8 —		5	4532,71	4396,5	— 9,5 —
	6	4419,59	3051,5	— 32,2 — 27,6		6	4272,20	3051,6	— 36,5 — 31,2
	4	5314,90	6861,9	+ 5,7** +					
	5	4697,79	4391,0	— 9,2 —					
	6*								
$2p_7$-nf	4			**	$2p_7$-nf'	4	5640,12	6863,2	+
	5	5149,23	4392,9	—		5	4950,80	4395,2	—
	6	4816,86	3053,3	— 19,5 —		6	5643,23	3057,6	— 11
$2p_5$-nf	4				$2p_5$-nf'	4			
	5					5			
	6	4971,10	3046,7	—		6			
						7	4608,06	2242,8	— 4,2
$2p_2$-nf	4				$2p_2$-nf'	4			
	5	5406,37	4399,5	— 8,7 —		5	5187,32	4399,1	—
	6					6	4848,65	3053,0	— 26,9 — 20,5
						7	4665,26	2242,5	—
	4								
	5	5405,31	4395,8	— 5,9 —					
	6								

* Von $n = 6$ an können die beiden f-Terme nicht mehr getrennt werden.
** Die Terme in diesen Serien sind doppelt (vgl. Foster und Rowles).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	n	λ	f-Term	$\Delta\nu_{50}$		n	λ	f'-Term	$\Delta\nu_{50}$
$2p_i - nf$-Serien, $i = 8, 6, 4$					$2p_i - nf'$-Serien, $i = 8, 6, 4$				
$2p_8$–nf	4	5801,84	6874,1	+	$2p_8$–nf'	4			
	5	5072,90	4398,1	− 5,8		5	4879,40	4397,1	− 2,4
	6*			—		6			—
	4	5795,09	6854,0	+ **					
	5	5071,10	4391,1	− 2,7					
				—					
	6	4748,21	3050,6	− 30,4					
				− 24,8					
$2p_6$–nf	4				$2p_6$–nf'				
	5	5201,22	4392,7	− 1,5					
				—					
	6	4861,12	3048,0	—					
$2p_4$–nf	4				$2p_4$–nf'	4			
	5	5351,88	4391,1	− 4,0		5	5138,67	4396,7	− 3,7
				—					—
	6	4992,88	3048,0	− 28,0		6	4806,76	3053,3	− 21,4
				− 26,1					—
$2p_i - nf$-Serien, $i = 9$					$2p_i - nf'$-Serien, $i = 9$				
$2p_9$–nf	4	5745,72	6873,0	+					
	5	5031,10	4401,6	− 3,2					
				—					
	6	4711,40	3053,2	—					
	7	4540,09	2252,9	—					
	4	5740,38	6856,8	+					
	5	5028,66	4391,9	− 2,2					
				—					
	6*								
	7								
$2p_i - nf$-Serien, $i = 3$									
$2p_3$–nf	4								
	5								
	6	5009,67	3056,2	—					
	7								

* Von $n = 6$ an können die beiden f-Terme nicht mehr getrennt werden.
** Die Terme in diesen Serien sind doppelt (vgl. Foster und Rowles).

zwischen $n = 4$ und $n = 5$, bei den $p - ng$-Kombinationen zwischen $n = 6$ und $n = 7$ statt Diese „Wanderung" der Linien nach Rot, deren Gemeingültigkeit Foster und Rowles vermuteten, verursacht eine eigentümliche Erscheinung, die durch die Figurtypen in Fig. 1 veranschaulicht werden kann, welche sich durch größere oder kleinere Symmetrie auszeichnen. In diesen schematischen Figuren vertritt dann

Tabelle 2.
$p - g$-Kombinationen.

	n	λ	g-Term	$\Delta\nu_{50}$		n	λ	g'-Term	$\Delta\nu_{50}$
$2p_i - ng$-Serien, $i = 10, 7, 5, 2$					$2p_i - ng'$-Serien, $i = 10, 7, 5, 2$				
$2p_{10}$-ng					$2p_{10}$-ng'				
	5	4699,31	4397,9	+ 31,9		5	4532,15	4393,8	+ 35,6
	6*			+		6			+
	5	4697,50	4389,7	+ 30,4					
				+ 28,0					
	6	4419,79	3052,5	+ 16,1					
				+					
$2p_7$-ng					$2p_{10}$-ng'				
	5	5148,48	4390,1	+ 34,1		5	4949,96	4391,8	+
				+					+ 32,1
	6	4815,50	3047,4	+ 15,4		6	4641,75	3050,8	+ 15,0
				+					+
$2p_5$-ng					$2p_5$-ng'				
	5					5	5115,00	4392,9	+ 35,7
									+ 34,4
	6	4971,23	3047,2	+ 20,1		6	4786,53	5052,1	+ 16,3
				+ 17,6					+
	7	4608,02	2242,6	+ 10,5		7			
				+					
$2p_2$-ng					$2p_2$-ng'				
	5					5	5188,55	4392,5	+
	6					6	4848,10	3050,6	+ 16,9
	7					7	4665,51	2243,6	+
									−

* Von $n = 6$ an können die beiden g-Terme nicht mehr getrennt werden.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	n	λ	g-Term	$\Delta\nu_{50}$		n	λ	g'-Term	$\Delta\nu_{50}$
$2p_i - ng$-Serien, $i = 8, 6, 4$					$2p_i - ng'$-Serien, $i = 8, 6, 4$				
$2p_8$–ng	5	5071,71	4393,5	+ 32,3	$2p_8$–ng'				
	6*			+ 26,5					
	7								
	5	5070,61	4389,2	+ 39,8					
				+ 34,7					
	6	4748,30	3051,0	+ 18,3					
	7	4572,47	2241,3	+					
				—					
$2p_6$–ng	5				$2p_6$–ng'				
	6	4861,39	3049,1	+ 17,5					
	7	4677,70	2241,6	+					
				—					
$2p_4$–ng	5				$2p_4$–ng'	5	5137,37	4391,6	+ 31,0
									+ 29,0
	6	4992,63	3047,0	+ 13,4		6	4805,40	3047,4	+ 13,0
	7	4799,35	2240,6	+					+
				—		7	4626,39	2241,4	—
$2p_i - ng$-Serien, $i = 9$					$2p_i - ng'$-Serien, $i = 9$				
$2p_9$–ng	5	5028,21	4390,2	+ 38,0					
				+ 36,9					
	6								
	7								
	5	5029,11	4393,7	+ 33,2					
				+					
	6								
	7								

Die gestrichenen Terme sind mit einem durchschnittlichen Werte der Paschenschen Angaben über die Differenz der Seriengrenze korrigiert worden (780,5 cm^{-1}).

jede Linie eine Liniengruppe entsprechend der Multiplizität jedes Terms. Die für die p- und s-Komponenten erhaltenen Figuren sind von gleichartigem Aussehen, mit einem Unterschied nur betreffs der Größe der Verschiebungen. Ob für irgendeine Feldstärke ein symmetrisches Bild

* Von $n = 6$ an können die beiden g-Terme nicht mehr getrennt werden.

für die betreffenden Liniengruppen immer zu erhalten ist, muß unentschieden bleiben. Jedenfalls ist ein solches Bild bei steigender Feldstärke nur von vorübergehendem Bestand. Es sind dies Figurtypen, die

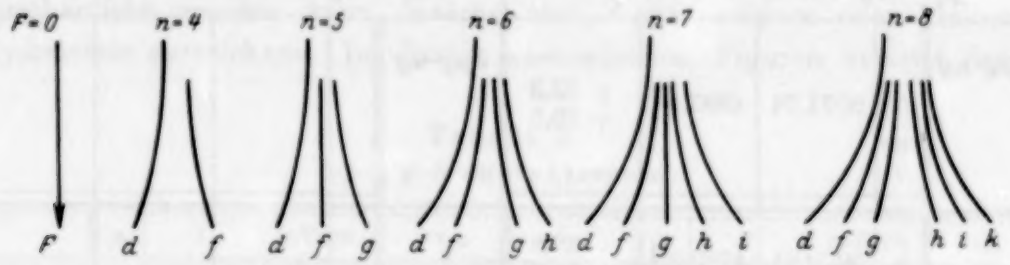


Fig. 1.

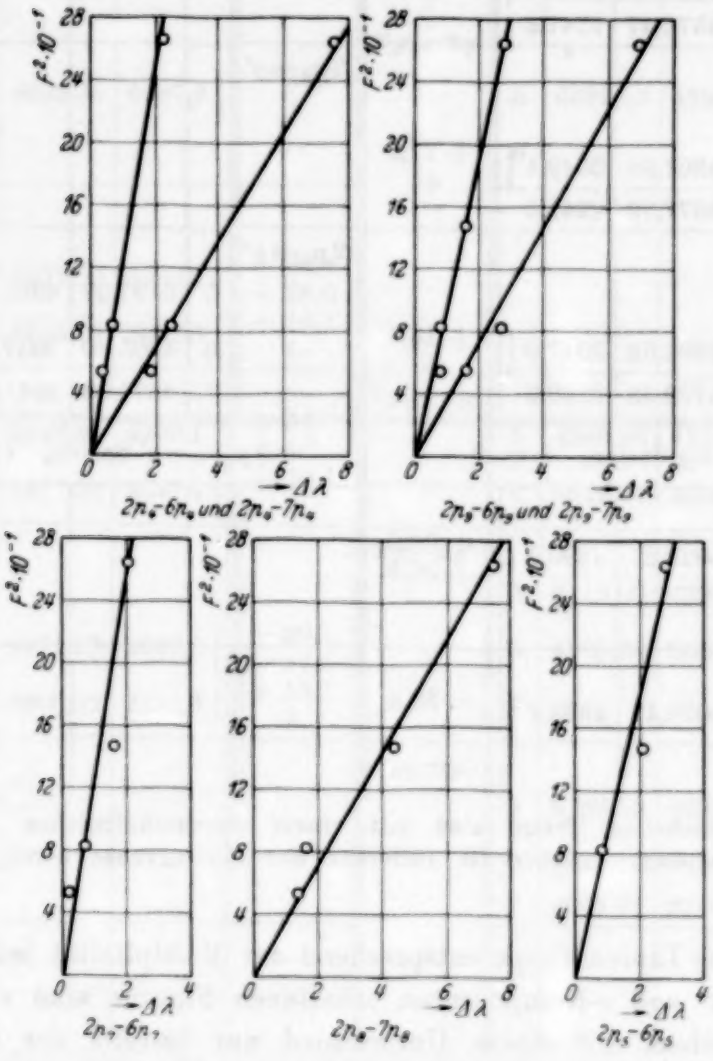


Fig. 2.

Elektrische Verschiebung ($\Delta\lambda$ in Å) einiger $2p - np$-Linien in Abhängigkeit von der Feldstärke (F in kV/cm).

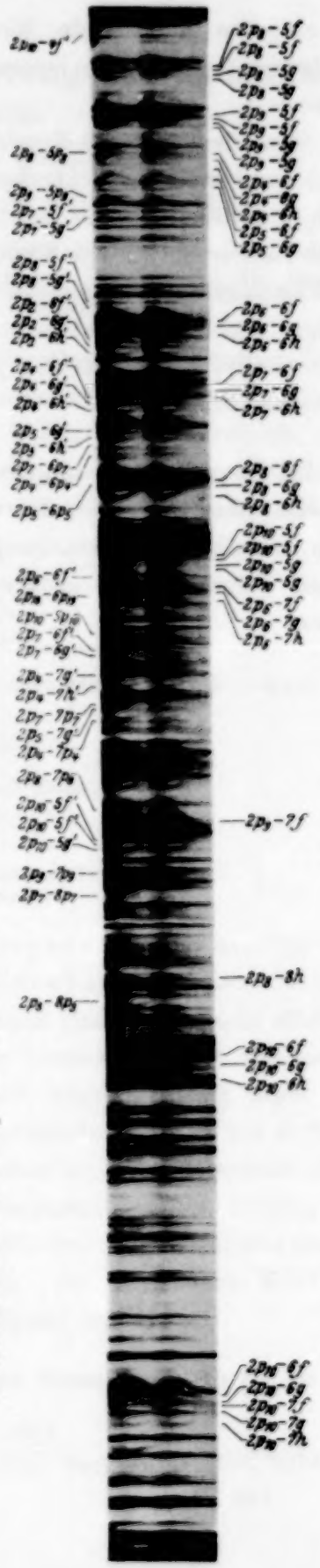


Fig. 3. Das vom elektrischen Felde beeinflußte Neonspektrum im Wellenlängengebiet 5100 — 4250 Å (Feldstärke max 28,7 kV/cm).

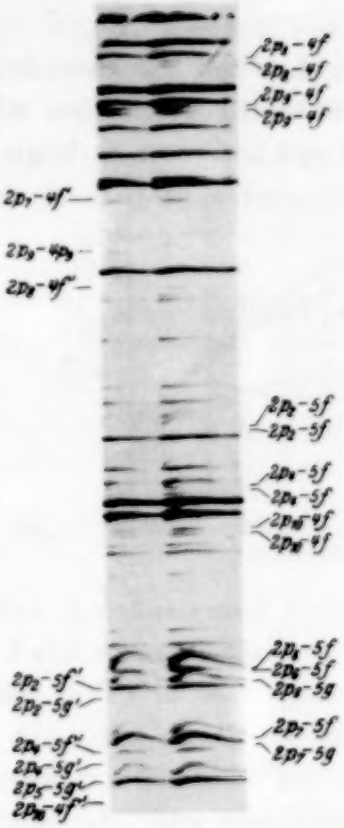


Fig. 4. Das vom elektrischen Felde beeinflußte Neonspektrum im Wellenlängengebiet 5800 — 5100 Å (Feldstärke max 55,4 kV/cm).

auf eine so auffallende Weise die Starkeffektaufnahmen des Neonspektrums (vgl. Fig. 3) besonders bei niedrigeren Feldstärken charakterisieren.

Von den $p - np$-Kombinationslinien erscheint auch eine große Anzahl auf meinen Spektralaufnahmen (siehe Fig. 3). Sie zeichnen sich durch vollständige oder nahezu vollständige Planpolarisation aus. Für einige Linien von diesem Typus ist die Funktion der Verschiebungen von der Feldstärke der Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Es hat sich gezeigt, daß das elektrische Feld wenigstens unter 50 kV/cm einen quadratischen Effekt bei den $p - np$-Linien hervorruft, was durch Fig. 2 veranschaulicht wird.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des hiesigen Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. John Koch, der mir die Anregung zu dieser Untersuchung gab, sie mit Interesse verfolgte und stets meinen Wünschen mit großer Bereitwilligkeit entgegenkam, herzlich zu danken.

Lund, Fysiska institutionen i nov. 1929.

Magnetische Widerstandsänderung und spontane Magnetisierung.

Von **Walther Gerlach** in München.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1929.)

Bei Temperaturen nahe unterhalb des Curiepunktes bewirkt ein longitudinales magnetisches Feld eine Abnahme des Widerstandes, welches auf die Zunahme der „wahren" Magnetisierung zurückgeführt wird.

Im Verlaufe neuer Messungen über Beziehungen zwischen Widerstandsänderung und longitudinaler Magnetisierung ferromagnetischer Körper (vgl. Fig. 1, Messung von Nickel + 0,6% Mn)* wurde ein schon vor vielen Jahren von Williams** erhaltenes Beobachtungsergebnis bestätigt: Mit steigender Temperatur wird die Widerstandsvergrößerung

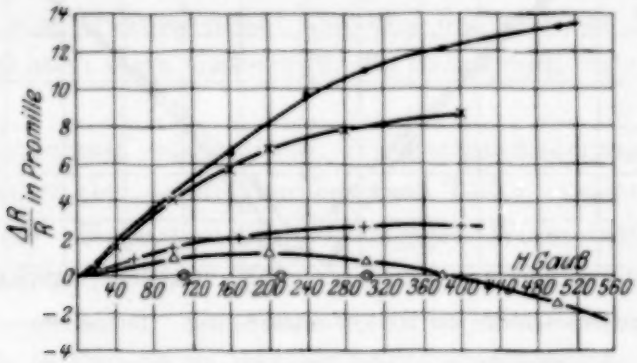


Fig. 1. Widerstandsänderung bei verschiedenen Temperaturen — „Commutierungskurven".

geringer, bei Annäherung an den Curiepunkt geht sie in eine mit dem Feld zunehmende Widerstandsabnahme über. So erhält man oberhalb 300° C in schwachen Feldern noch eine Zunahme, in stärkeren aber eine Abnahme des Widerstandes; die Umkehrung des Vorzeichens beginnt schon bei Feldern, bei welchen die Magnetisierung noch nicht ganz gesättigt ist. Die Abnahme des Widerstandes beginnt um so früher und ist um so größer, je näher die Temperatur an den Curiepunkt rückt; sie ist eine eindeutige Funktion des magnetisierenden Feldes, also hysteresefrei, im Gegensatz zur magnetischen Widerstandszunahme bei niederen Temperaturen*** (vgl. Fig. 2). Sie wird nach Williams mit zunehmendem Felde größer, ohne Sättigung zu zeigen.

---

* Herrn Dr. Rohn von der Vakuumschmelze Hanau danke ich für die Überlassung der Nickelproben.

** W. E. Williams, Phil. Mag. (4) **9**, 77, 1905.

*** Zuerst beobachtet von W. A. Jenkins, Phil. Mag. (6), **27**, 731, 1914.

Dieses auf den ersten Blick merkwürdige Verhalten scheint mir durch folgende Überlegung eine sehr einfache Erklärung zu finden. Der spezifische Widerstand des Nickels (und aller anderen Ferromagnetika) als Funktion der Temperatur zeigt oberhalb des magnetischen Curiepunktes die normale lineare Abhängigkeit von der Temperatur. Unterhalb des Curiepunktes (vgl. Fig. 3) findet bekanntlich eine erhebliche Widerstandsverminderung statt, die ich als magnetische Supraleitfähigkeit bezeichnen möchte. Dieselbe ist offenbar mit dem magnetischen Zustand an sich, also mit der spontanen Magnetisierung verbunden: der magnetischen Ordnung der Elektronen entspricht eine

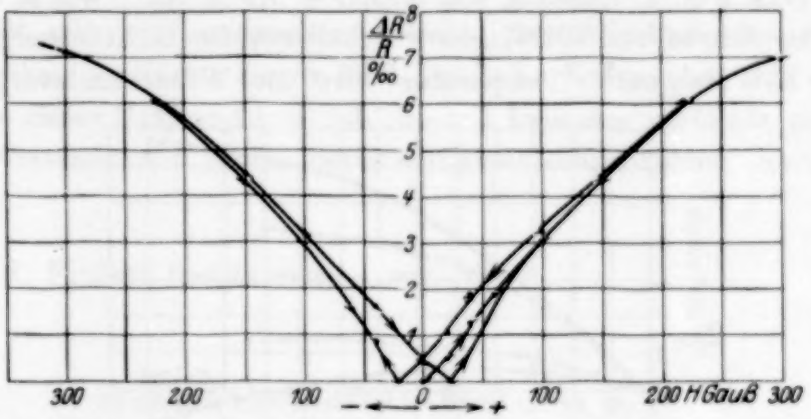


Fig. 2. Hystereseschleife der Widerstandsänderung. Temperatur ~ 200° C.

große Leitfähigkeit. Durch ein äußeres, nicht zu starkes Feld wird bei genügend tiefer Temperatur die spontane Magnetisierung nicht geändert; die beobachtete Zunahme des Widerstandes durch longitudinale Magnetisierung scheint also ein der Zerstörung der Supraleitfähigkeit verwandter Effekt zu sein.

Mit Steigerung der Temperatur nimmt die Größe der spontanen Magnetisierung ab und damit der Widerstand zu. Wird nun ein Ferromagnetikum dicht unterhalb des Curiepunktes magnetisiert, so tritt, wie P. Weiss so überzeugend gezeigt hat, eine wahre, d. h. eine Zunahme der „spontanen" Magnetisierung auf, mit welcher der magnetokalorische Effekt verbunden ist. Da aber nach unserer Ansicht mit dem Zustand der spontanen Magnetisiernng eine Widerstandsabnahme einhergeht, so muß bei einer Erhöhung der spontanen Magnetisierung durch ein äußeres Feld natürlich ebenfalls eine Widerstandsverminderung eintreten, welche weder Hysterese noch Sättigung zeigt. Dies ist aber gerade der beobachtete Effekt.

Es scheint auch experimentell sicher gestellt zu sein*, daß bei longitudinaler Magnetisierung von Nickel durch sehr hohe Felder (5000 bis 15000 Gauß) ein kleines linear mit dem Felde wachsendes Zurückgehen der Widerstandszunahme auftritt. Da solche Felder nach

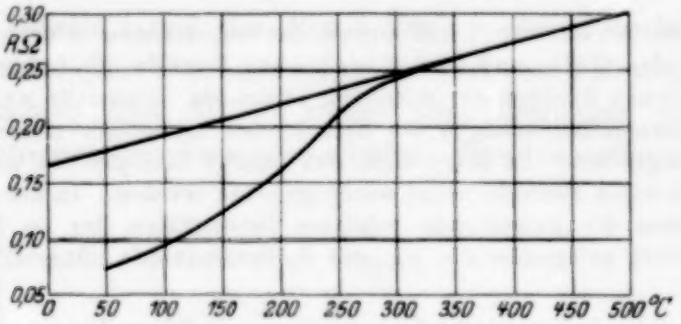


Fig. 3. Widerstand ohne Magnetfeld als Funktion der Temperatur.

Weiss schon eine wahrnehmbare Zunahme der wahren Magnetisierung bringen, spricht auch diese Umkehr für die Richtigkeit der oben gegebenen Hypothese.

Die longitudinale magnetische Widerstandsänderung eines Ferromagnetikums setzt sich so offenbar aus zwei Teilen zusammen: einer von der „scheinbaren" Magnetisierung abhängigen Widerstandsvergrößerung und einer mit der „wahren" Magnetisierung verbundenen Widerstandsabnahme.

Ich werde in kurzem an anderer Stelle eingehendere Messungen und quantitative Beziehungen dieser Erscheinungen zur Temperatur und Magnetisierung mitteilen.

München, Phys. Institut der Universität, 1. Oktober 1929.

* Vgl. u. a. W. M. Jones und J. E. Malam, Phil. Mag. (6) **27**, 649, 1914.

Über die Intensitätsverhältnisse der NO-Banden.

Von **R. Schmid** in Budapest *.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1929.)

In einer früheren Arbeit wurde auf Grund der sogenannten effektiven Strahlungstemperatur mit den Hill- und van Vleckschen Formeln die Intensitätsverteilung in den verschiedenen Zweigen der γ-Banden berechnet. Nunmehr werden auf Grund quantitativer Intensitätsmessungen die berechneten Intensitätsverteilungen mit den beobachteten verglichen. Es zeigt sich, daß feinere Einzelheiten durch die Hill- und van Vleckschen Formeln nicht wiedergegeben werden. In der zweiten Hälfte der Arbeit werden die gemessenen relativen Intensitäten der im ferneren Ultraviolett gelegenen β_1-, γ_1- und δ_1-Bandenköpfe mitgeteilt.

I. Über die Intensitätsverteilung in der Bande $\gamma(0, 2)$.

In einer vorhergehenden Mitteilung ** wurde über Versuche berichtet, die den Zweck hatten, auf Grund der Schwärzungsverteilung innerhalb einer Bande bzw. eines Zweiges die effektive Strahlungstemperatur von verschiedenen, die γ-Banden emittierenden Lichtquellen — solche sind: der einfache Niederspannungskupferbogen, der hochgespannte Vakuumbogen und das Nachleuchten des mit Sauerstoff vermischten aktiven Stickstoffs — zu bestimmen.

Die Emission der obenerwähnten Lichtquellen wurde mit einem Hilgerschen E 1-Quarzspektrographen aufgenommen und die Stelle der maximalen Schwärzung innerhalb eines Zweiges einer Bande durch Ausphotometrieren mit einem Zeissschen Registriermikrophotometer bestimmt. Die effektiven Emissionstemperaturen wurden auf Grund der von Hill und van Vleck *** angegebenen Intensitätsformeln aus den zur maximalen Schwärzung gehörigen Rotationsquantenzahlen erschlossen.

Nunmehr wurden neue Aufnahmen der betreffenden Banden gemacht, wobei mit einem Hansenschen Stufenblendenkondensor Intensitätsmarken auf die Platten aufgedruckt wurden, so daß eine quantitative Bestimmung des Intensitätsverlaufs ermöglicht wurde. Die Schwärzungen aller Linien der Bande $\gamma(0, 2)$, deren Kopf bei $\lambda = 2477$ Å liegt, wurden auf die mit der Quecksilberlinie $\lambda = 2481$ Å hergestellten Intensitätsmarken bezogen. Die Plattenempfindlichkeit wurde also im Bereich dieser Bande nicht weiter berücksichtigt. Da die Plattenempfindlichkeit gegen die

---

* Vorgelegt in der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 18. November 1929.

** B. Pogány und R. Schmid, ZS. f. Phys. **54**, 779, 1929.

*** E. L. Hill and J. H. van Vleck, Phys. Rev. **32**, 261, 1928.

kürzeren Wellenlängen abnimmt, so sind die so erhaltenen Intensitäten der höheren Rotationszustände der vorliegenden, nach violett abschattierten Banden sicher noch kleiner als diejenigen, die man erhält, wenn man auch die Plattenempfindlichkeit berücksichtigt.

Die Resultate der Messungen im Vakuumbogen bzw. im Nachleuchten sind in der Tabelle 1 und der Fig. 1 bzw. in der Tabelle 2 dargestellt. Wegen der zahlreichen Überlagerungen konnten vom Vakuumbogen nur 70, vom Nachleuchten bloß 30 — wegen Überlagerungen mit β-Bandenlinien — Beobachtungen verwertet werden. Den theoretischen Intensitäts-

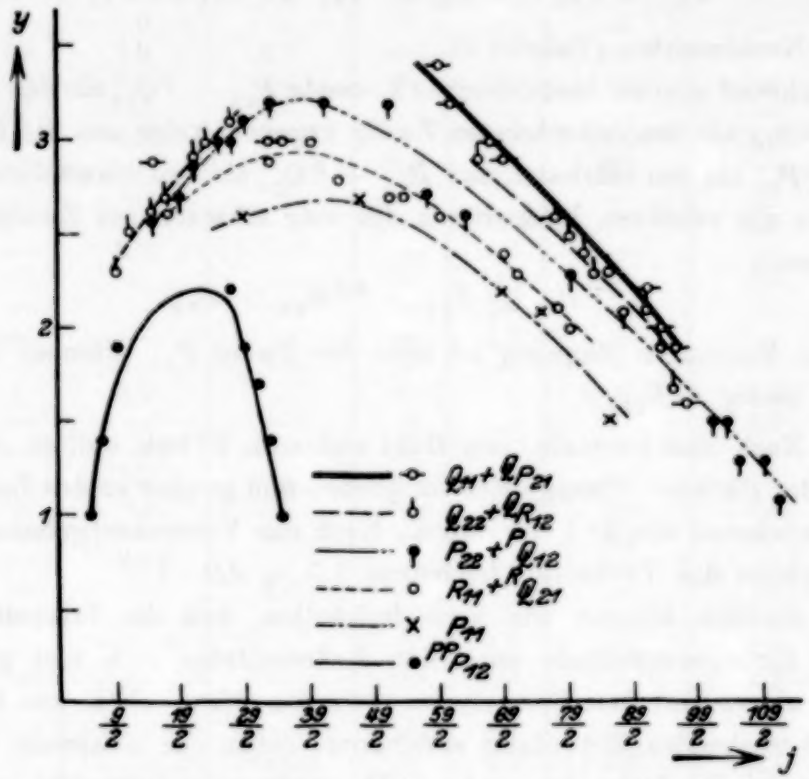


Fig. 1.

verlauf im Falle des Nachleuchtens gibt Fig. 6 der Mitteilung 1*, im Falle des Vakuumbogens aber Fig. 8 von Mitteilung 1*, weil bei den neueren Versuchen im Vakuumbogen statt der vorher benutzten Stromstärke von 100 mA eine solche von 300 mA angewendet wurde, wodurch die effektive Strahlungstemperatur auf ungefähr 2200° abs. gesteigert angenommen werden mußte.

Vergleicht man nun die Messungsergebnisse mit den theoretischen Erwartungen, so läßt sich folgendes feststellen:

* B. Pogány und R. Schmid, ZS. f. Phys. 54, 779, 1929.

a) In dem Gebiet von der Umgebung des Intensitätsmaximums gegen die höheren Rotationsquantenzahlen ergeben die theoretischen Kurven für die relativen Intensitäten der vier stärkeren Zweige:

$$P_{22} + {}^{P}Q_{12} > Q_{11} + {}^{Q}P_{21} > R_{11} + {}^{R}Q_{21} > Q_{22} + {}^{Q}R_{12};$$

dagegen ergibt die Messung:

$$Q_{11} + {}^{Q}P_{21} > Q_{22} + {}^{Q}R_{12} > P_{22} + {}^{P}Q_{12} > R_{11} + {}^{R}Q_{21}$$

für den Vakuumbogen (Tabelle 1 und Fig. 1) und:

$$Q_{11} + {}^{Q}P_{21} > P_{22} + {}^{P}Q_{12} > Q_{22} + {}^{Q}R_{12} > R_{11} + {}^{R}Q_{21}$$

für das Nachleuchten (Tabelle 2).

Während also die theoretischen Formeln $P_{22} + {}^{P}Q_{12}$ als den stärksten, $Q_{22} + {}^{Q}R_{12}$ als den schwächsten Zweig ergeben, zeigt uns die Erfahrung $Q_{11} + {}^{Q}P_{21}$ als den stärksten und $R_{11} + {}^{R}Q_{21}$ als den schwächsten Zweig.

Für die relativen Intensitäten der vier schwächeren Zweige fordern die Formeln:

$${}^{PP}P_{12} > P_{11} > {}^{RR}R_{21} > R_{22},$$

laut den Messungen dagegen ist aber der Zweig P_{11} offenbar intensiver als der Zweig ${}^{PP}P_{12}$.

b) Nach den Formeln von Hill und van Vleck sollten die Intensitäten der stärkeren Zweige sich im großen und ganzen zu den Intensitäten der schwächeren wie 3 : 1 verhalten. Nach den Versuchsergebnissen findet man dagegen das Verhältnis höchstens $1{,}5 \sim 2{,}0 : 1$.

c) Endlich können wir noch feststellen, daß die Intensitäten der höheren Rotationszustände nach den Meßresultaten sich viel größer erweisen, als es laut den Formeln zu erwarten wäre. Wie aus der Fig. 8 der vorhergehenden Mitteilung ersichtlich, sollte die maximale Intensität ungefähr das Dreifache der zu $j = {}^{89}/_{2}$ gehörenden Intensität ausmachen. Tatsächlich beträgt sie aber bloß das $1{}^{1}/_{2}$fache des zu $j = {}^{89}/_{3}$ gehörenden Wertes (siehe Fig. 1). Eine Ausnahme bildet der Zweig ${}^{PP}P_{13}$, welcher bei den höheren Rotationsquantenzahlen verhältnismäßig sehr rasch abklingt.

Die von Mulliken* gegebene Intensitätsfolge der Zweige

$$Q_{22} + {}^{Q}R_{12} > Q_{11} + {}^{Q}P_{21} > R_{11} + {}^{R}Q_{21} > P_{22} + {}^{P}Q_{12}$$

und

$$P_{11} > {}^{PP}P_{12} > R_{22} > {}^{RR}R_{21},$$

* R. S. Mulliken, Electronic States and Band Spectra ... VII, S. 413; Phys. Rev. **32**, 388, 1928.

Tabelle 1. Vakuumbogen.

j	$^{P}P_{12}$	$P_{22}+{}^{P}Q_{12}$	$Q_{22}+{}^{Q}R_{12}$	R_{22}	P_{11}	$Q_{11}+{}^{Q}P_{21}$	$R_{11}+{}^{R}Q_{21}$	$^{R}R_{R_{21}}$
5/2	1,0	—	—	—	—	—	—	—
7/2	1,4	—	—	—	—	—	—	—
9/2	1,9	—	2,3	—	—	—	—	—
11/2	—	—	2,5	—	—	—	—	—
13/2	—	—	—	—	—	—	—	—
15/2	—	2,6	2,6	—	—	2,9	—	—
17/2	—	—	2,7	—	—	—	2,6	—
19/2	—	2,7	—	2,3	—	—	—	—
21/2	—	2,9	2,9	—	—	—	—	—
23/2	—	—	3,0	—	—	—	—	—
25/2	—	3,0	—	—	—	—	—	—
27/2	2,2	3,0	3,1	—	—	—	—	—
29/2	1,9	3,1	—	—	2,6	—	—	—
31/2	1,7	—	—	—	—	—	—	—
33/2	1,4	3,2	—	—	—	3,0	2,9	—
35/2	1,0	—	—	2,4	—	3.0	—	—
37/2	—	—	—	—	—	—	—	1,3
39/2	—	—	—	—	—	—	3,0	—
41/2	—	3,2	—	—	—	—	—	1,3
43/2	—	—	—	—	—	—	2,8	—
45/2	—	—	—	—	—	—	—	—
47/2	—	—	—	—	2,7	—	—	—
49/2	—	—	—	—	—	—	—	—
51/2	—	3,2	—	—	—	—	2,7	—
53/2	—	—	—	—	—	—	2,7	—
55/2	—	—	—	—	—	—	—	—
57/2	—	2,7	—	2,2	—	—	—	—
59/2	—	—	—	—	—	3,4	2,6	—
61/2	—	—	—	—	—	3,2	—	—
63/2	—	2,6	—	—	—	—	—	—
65/2	—	—	2,9	—	—	—	—	—
67/2	—	—	—	—	—	3,0	—	—
69/2	—	—	—	—	2,2	2,9	2,4	—
71/2	—	—	—	—	—	—	2,3	—
73/2	—	—	—	—	—	—	—	—
75/2	—	—	—	—	2.1	—	—	—
77/2	—	—	2,6	—	2.1	2,6	2,1	—
79/2	—	2,3	2,5	—	—	—	2,0	—
81/2	—	—	2,4	—	—	—	—	—
83/2	—	—	2,3	—	—	—	—	—
85/2	—	—	2,3	—	1,5	—	—	—
87/2	—	2,1	—	—	—	—	—	—
89/2	—	—	—	—	—	—	—	—
91/2	—	—	2,1	—	—	2,2	—	—
93/2	—	—	1,9	—	—	2,0	—	—
95/2	—	—	1,7	—	—	1,9	—	—
97/2	—	—	—	—	—	1,6	—	—
99/2	—	—	—	—	—	—	—	—
101/2	—	1,5	—	—	—	—	—	—
103/2	—	1,5	—	—	—	—	—	—
105/2	—	1,3	—	—	—	—	—	—
107/2	—	—	—	—	—	—	—	—
109/2	—	1,3	—	—	—	—	—	—
111/2	—	1,1	—	—	—	—	—	—

Tabelle 2. Nachleuchten.

j	$^{P}P_{12}$	$P_{22}+{}^{P}Q_{12}$	$Q_{22}+{}^{Q}R_{12}$	R_{22}	P_{11}	$Q_{11}+{}^{Q}P_{21}$	$R_{11}+{}^{R}Q_{21}$	$^{R}R_{21}$
$^{15}/_{2}$	—	10,5	9,2	—	—	—	—	—
$^{17}/_{2}$	—	10,5	9,5	—	—	—	—	—
$^{19}/_{2}$	—	10,0	10,5	—	—	—	—	—
$^{21}/_{2}$	—	9,5	9,2	—	—	—	—	—
$^{23}/_{2}$	—	9,0	7,4	—	—	—	—	—
$^{25}/_{2}$	—	8,0	6,5	—	—	—	—	—
$^{27}/_{2}$	—	7,5	5,4	—	—	—	—	—
$^{29}/_{2}$	—	5,7	—	—	—	—	—	1,9
$^{31}/_{2}$	—	4,5	—	—	—	—	—	—
$^{33}/_{2}$	—	3,6	—	—	—	—	—	—
$^{35}/_{2}$	—	3,2	—	—	—	5,4	—	—
$^{37}/_{2}$	—	—	—	—	—	4,7	—	—
$^{39}/_{2}$	—	—	—	—	—	—	2,4	—
$^{41}/_{2}$	—	—	—	—	—	—	—	1,2
$^{43}/_{2}$	—	—	—	—	—	—	2,2	—
$^{45}/_{2}$	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{47}/_{2}$	—	—	2,9	—	—	3,2	—	—
$^{49}/_{2}$	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{51}/_{2}$	—	—	—	—	—	—	1,5	—
$^{53}/_{2}$	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{55}/_{2}$	—	2,0	—	—	—	2,8	—	—
$^{57}/_{2}$	—	—	—	—	—	2,0	—	—
$^{59}/_{2}$	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{61}/_{2}$	—	—	—	—	—	—	—	—
$^{63}/_{2}$	—	—	—	—	—	—	—	—

die sich angeblich auf Angaben von Guillery* stützt, stimmt im obenerwähnten Bereiche weder mit der theoretischen noch mit der von mir beobachteten Intensitätsfolge überein.

Daß die Hill- und van Vleckschen Formeln ähnliche feinere Einzelheiten nicht richtig wiedergeben, wurde schon von Kapuściński und Eymers** betont. Diese Verfasser haben die Intensitätsverteilung in den Banden des Quecksilberhydrids untersucht und ebenfalls gefunden, daß die höheren Rotationszustände viel intensiver vertreten sind, als nach den Formeln von Hill und van Vleck zu erwarten wäre, außerdem, daß die relativen Intensitäten der Zweige in einigen Einzelheiten nicht dem Sinne der Formeln folgen.

II. Über die Intensitäten der Köpfe der β_1-, γ_1- und δ_1-Bandensysteme.

Da wir über eine große Reihe von mit Intensitätsmarken versehenen Aufnahmen des Stickstoffnachleuchtens verfügen, die das Gebiet von

* M. Guillery, ZS. f. Phys. **42**, 121, 1927.

** W. Kapuściński und J. G. Eymers, ZS. f. Phys. **54**, 246, 1929.

2900 Å bis etwa 2100 Å umfassen, so habe ich versucht, ein vergleichendes Bild der Intensitäten der Bandenköpfe der verschiedenen Bandensysteme zu entwerfen.

Die Intensitätsmarken wurden mit den Quecksilberlinien und mit den Kupferbogenlinien gemacht. Die variable Plattenempfindlichkeit konnte vorläufig nicht berücksichtigt werden. Die Intensitätsmarken folgten einander in einem Abstand von etwa 60 bis 80 Å. Die nach dem Ultravioletten verminderte Plattenempfindlichkeit zeigte sich darin, daß dieselbe Schwärzung bei immer höherer Stufe der Intensität erreicht wurde. Trotz der vorläufig unberücksichtigten variablen Plattenempfindlichkeit sind die so ermittelten relativen Intensitäten wohl verläßlicher als die bisherigen Schätzungen.

Alle Angaben sind auf die Intensität des Kopfes der Bande $\gamma_1(0,0)$, $\lambda = 2268$ Å bezogen und in Prozenten dieser Intensität in der Fig. 2 angegeben. Als Abszissen sind die Vibrationsendquantenzahlen aufgetragen und Punkte gleicher Anfangsvibrationsquantenzahlen mit Kurven verbunden. Die überlagerten Köpfe (alle β_2-, γ_2-, δ_2- und einige γ_1-Köpfe) wurden von der Zusammenstellung ausgeschlossen. Wegen des Abnehmens der Plattenempfindlichkeit gegen die kürzeren Wellenlängen fielen natürlich

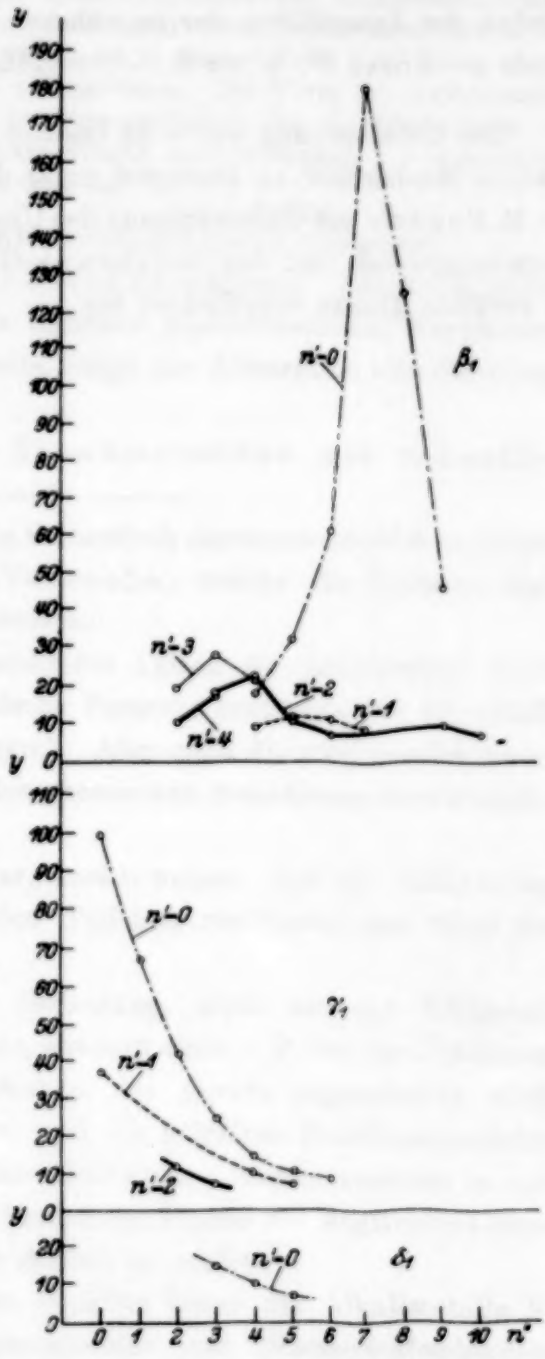


Fig. 2.

die Intensitäten der im ferneren Ultraviolett gelegenen — und zu kleineren Vibrationsendquantenzahlen gehörigen — Bandenköpfe erniedrigt aus. Wenn wir also auch die Plattenempfindlichkeit berücksichtigen, so müßten in der Fig. 2 die Kurven für die γ_1- und δ_1-Bandenköpfe noch steiler gegen die höheren Vibrationsendquantenzahlen abnehmen, die Werte der β_1-Kurven sich dagegen für höhere Anfangsvibrationsquantenzahlen auf Kosten der Intensitäten der im näheren Ultravioletten gelegenen Bandenköpfe — Kurve für $n' = 0$ — vergrößern.

Die Untersuchung wurde im Institut für Experimentalphysik der Technischen Hochschule zu Budapest unter der Leitung des Herrn Professors Dr. B. Pogány mit Unterstützung des Ungarischen Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft ausgeführt, wofür ich zu größtem Danke verpflichtet bin.

Dissoziation durch Stoß positiver Ionen.

Von **A. Leipunsky** und **A. Schechter** in Leningrad.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 11. September 1929.)

Versuche mit Zusammenstößen positiver Alkalimetallionen mit Wasserstoffmolekeln haben gezeigt, daß die Wasserstoffmolekeln dabei dissoziieren, wenn die Ionen eine genügend große Energie haben. Somit ist in diesem Falle Aktivierung durch Stoß schneller Teilchen experimentell nachgewiesen. Die Werte der Aktivierungsenergie dieser Reaktion führen zu der Voraussetzung, daß die Dissoziation als sekundärer Prozeß auftritt, der primäre Prozeß aber Anregung des Wasserstoffmoleküls ist.

Bekanntlich können zwei Aktivierungsvorgänge existieren:

1. Aktivierung durch schwarze Strahlung. Für die Möglichkeit dieses Vorganges spricht die Existenz photochemischer Reaktionen, wo die Bildung aktiver Moleküle eine Folge der Absorption von Strahlung einer gewissen Wellenlänge ist.

2. Aktivierung durch Zusammenstöße mit schnellen Teilchen.

Obgleich dieser letzte Vorgang theoretisch durchaus möglich erscheint, gibt es jedoch keine direkten Versuche, welche die Existenz eines solchen Aktivierungsvorgangs beweisen.

Man kann denken, daß in mehreren Fällen die Aktivierung durch homogene und heterogene katalytische Prozesse hervorgerufen ist (Stöße zweiter Art, Stöße an der Wand usw.). Aber auch die zwei beschriebenen Vorgänge spielen in der Kinetik der chemischen Reaktionen eine wichtige Rolle.

Der Zweck dieser Arbeit war, nachzuweisen, daß die Aktivierung durch Zusammenstöße mit schnellen Teilchen stattfindet und diese Erscheinung zu studieren.

Diese Frage ist von großer Bedeutung, nicht nur zur Erklärung gewöhnlicher chemischer Reaktionen, sondern auch z. B. bei der Erklärung des Mechanismus der Kettenreaktionen, wo gerade angenommen wird, daß die Ketten sich deshalb bilden, weil die primären Reaktionsprodukte ihrerseits durch Stöße neue Moleküle aktivieren. Darum erschien es von Interesse, experimentell an einem elementaren Prozeß die Möglichkeit einer Aktivierung durch Stöße schneller Atome zu prüfen.

Als stoßende Teilchen wurden positive Ionen der Alkalimetalle K, Na, Li gewählt und ihre Zusammenstöße mit Wasserstoffmolekülen untersucht. Diese Ionen wurden gewählt, erstens weil es bequem ist,

geladenen Teilchen beliebige Geschwindigkeiten zu erteilen, zweitens weil diese Ionen eine edelgasähnliche Struktur haben und darum keine Verbindungen mit Wasserstoff bilden können. Als Quelle positiver Ionen dienten die Kunsmanschen Mischungen* von Fe_2O_3 mit Salzen der Alkalimetalle.

Die Versuchsanordnung war folgende: Trockener Wasserstoff wurde in ein zylinderförmiges Glasgefäß, welches bis 10^{-6} mm Hg ausgepumpt war, hineingelassen. Im Gefäß waren auf dem Schliffbein eine Kunsmansche Anode (Platinfolie, Fläche ungefähr 20 mm², auf welche die Mischung aufgetragen wurde) und zwei Drahtnetze montiert. Auf einem anderen Glasbein war die Kathode (eine Nickelplatte, Fläche ungefähr 1 cm²) montiert. Der Abstand Anode–Netz I war 2 mm, Netz I–Netz II 25 mm, Netz II–Kathode 2 mm. Die Länge des Gefäßes war 15 cm, sein Durchmesser 6 cm (siehe Fig. 1).

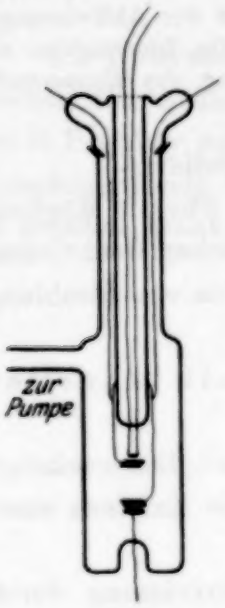


Fig. 1.

Die aus der Anode austretenden Ionen wurden durch eine Potentialdifferenz (bis 400 Volt) beschleunigt. Der Raum zwischen den Netzen war feldfrei.

Während des ganzen Versuchs befand sich das Gefäß in einem mit flüssiger Luft gefüllten Vakuummantelgefäß; das Niveau der flüssigen Luft wurde konstant gehalten.

Bekanntlich ist die aktive Form des Wasserstoffs der atomare Wasserstoff. Man konnte also erwarten, daß sich beim Stoß positiver Ionen atomarer Wasserstoff bildet. Ihn mit chemischen Indikatoren nachzuweisen konnte man nicht hoffen, da er in zu kleinen Mengen entstehen dürfte. Darum wurde zum Nachweis des atomaren Wasserstoffs die Verminderung des Druckes im Gefäß, welche wegen des sogenannten „clean-up"-Effektes** stattfindet, gewählt.

Der Druck wurde mit einem Mc Leod-Manometer gemessen. Wie bekannt, besteht der „clean-up"-Effekt in der Absorption des atomaren Wasserstoffs durch kalte Glaswände. Dabei wird eine sogenannte „Ermüdung" beobachtet, d. h., die Wände können nur eine gewisse Menge H absorbieren. Augenscheinlich stammt diese „Ermüdung" daher, daß, wenn die ganze Glasoberfläche mit H-Atomem besetzt ist und neue

* Journ. phys. chem., **30**, 525, 1926.
** I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1708, 1914.

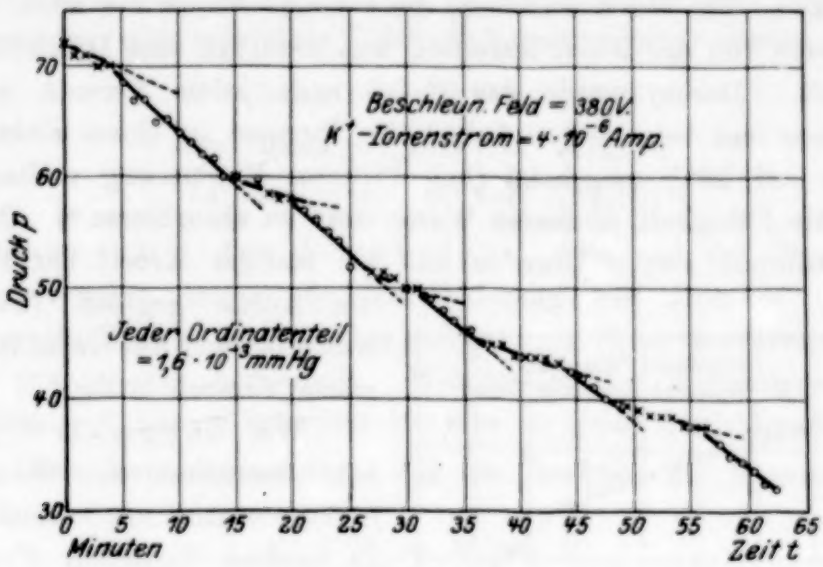


Fig. 2.

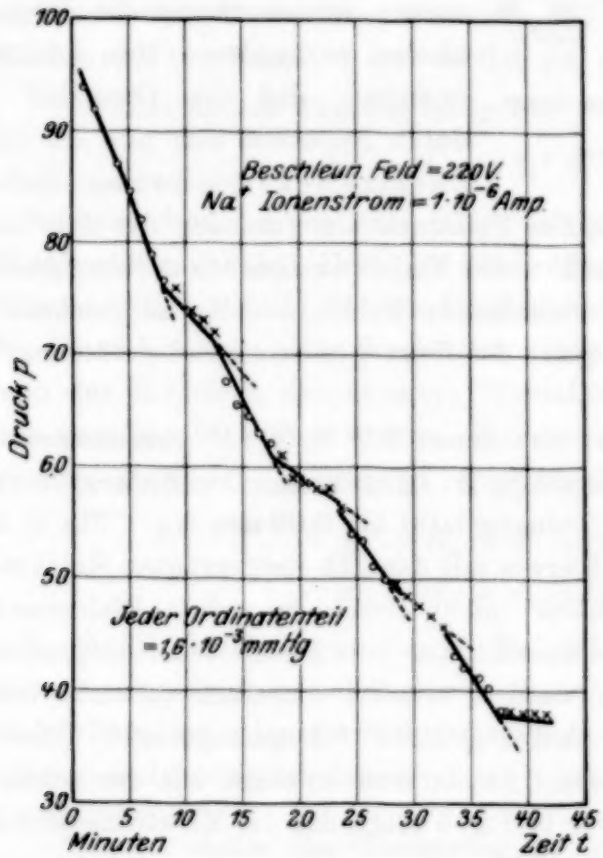


Fig. 3.

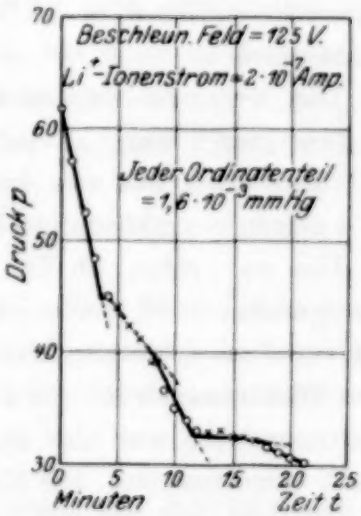


Fig. 4.

××× Ionenbeschleunigendes Feld ausgeschaltet.
○○○ Ionenbeschleunigendes Feld eingeschaltet.

H-Atome an die Wand anstoßen, diese neuen Atome die alten, bereits absorbierten von der Wand losreißen, was natürlich eine Druckerhöhung hervorruft. Darum wurde das Gefäß nach jedem Versuch während 30 Minuten und bei stetiger Arbeit der Pumpen in einem elektrischen Ofen bis auf 260° ausgeheizt (bei stärkerer Erwärmung verlieren die Wände die Fähigkeit, atomaren Wasserstoff zu absorbieren *). Nachher wurde während zweier Stunden und bei stetiger Arbeit der Pumpen die Anode geglüht (trainiert) Nur dann war das Gefäß für einen neuen Versuch fertig.

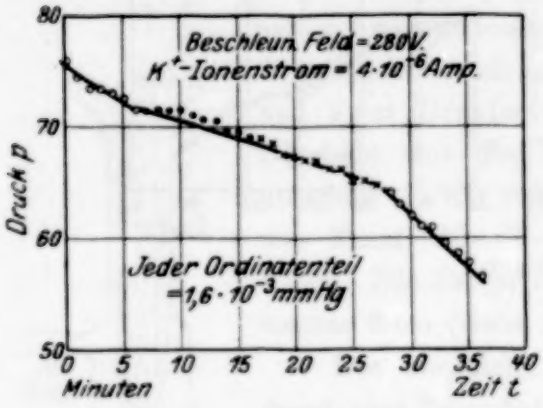


Fig. 5.
××× Beschleunigendes Feld ausgeschaltet,
○○○ Ionenstrom eingeschaltet,
●●● Elektronenstrom eingeschaltet.

Wie Langmuir** gezeigt hat, dissoziiert der Wasserstoff in Anwesenheit von heißem Platin. In unseren Versuchen diente als heiße Anode eine Platinfolie. Darum war auch in diesen Versuchen immer thermische Dissoziation vorhanden. Man konnte erwarten, daß die Dissoziation durch Ionenstoß sich nur als ein Zusatzeffekt nachweisen ließe. Das heißt, in den Kurven, die den H_2-Druck als Funktion der Zeit bei glühender Anode ausdrücken, müßten sich Knicke zeigen: in Abhängigkeit davon, ob das die Ionen beschleunigende Feld ein- oder ausgeschaltet war, müßte dp/dt, d. h. die Neigung der Kurve, abwechselnd größer bzw. kleiner werden.

Die Versuche wurden mit den Ionen K^+, Na^+, Li^+ vorgenommen. Der Ionenstrom war von der Ordnung $4 \cdot 10^{-6}$ Amp. Der Anfangsdruck des Wasserstoffs war von der Ordnung 0,08 bis 0,09 mm Hg. Fig. 2, 3 und 4 zeigen charakteristische Kurven mit deutlich ausgeprägten Knicken.

Um zu prüfen, ob der Effekt nicht durch sekundäre Elektronen hervorgerufen wird, welche bekanntlich aus dem Metall beim Aufprallen positiver Ionen herausgerissen werden, wurden dieselben Versuche mit einem Elektronenstrom von der Ordnung $3 \cdot 10^{-6}$ Amp. angestellt. Dieser Elektronenstrom war also ungefähr hundertmal so stark wie der sekundäre Elektronenstrom. Die Kurve in Fig. 5 zeigt, daß der Elektronenstrom keine Änderung des dp/dt verursacht.

* Johnson, Proc. Roy. Soc. **123**, 603, 1929.
** Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1310, 1912.

Es stellte sich heraus, daß die Ionen, um einen merklichen Effekt hervorzurufen, sehr erhebliche Geschwindigkeiten haben müssen, die

K^+-Ionen = 260 Volt (Fig. 6),
Na^+-Ionen = 160 Volt (Fig. 8),
Li^+-Ionen = 80 Volt (Fig. 9)*.

Diskussion der Ergebnisse. Die von der Einschaltung des Ionenstroms stammende Verminderung des Druckes (ungefähr 10^{-3} mm Hg/Min.) weist darauf hin, daß der Ionenstrom eine Dissoziation des Wasserstoffs hervorruft. Welches ist der Mechanismus dieser Reaktion, und warum erfordert sie eine so große Aktivierungsenergie.

1. Man kann voraussetzen, daß die Reaktion auf folgende Weise verläuft:

$$K^+ + H_2 = KH + H.$$

Doch diese Voraussetzung begegnet zwei Einwänden: erstens der Tatsache, daß das K^+-Ion, das eine edelgasähnliche Schale hat, keine Wasserstoffverbindung bilden kann, zweitens, daß die große Geschwindigkeit des K^+-Ion die zur Reaktion erforderlich ist, unverständlich ist.

2. Eine andere Voraussetzung ist:

$$K^+ + H_2 = K^+ + H + H,$$

d. h., beim Stoß der positiven Ionen erfolgt eine direkte Dissoziation des Wasserstoffmoleküls. Doch ist bekanntlich die Dissoziationswärme des Wasserstoffs 4,3 Volt. Beim unelastischen Stoß gibt das K^+-Ion (Masse 39) $^2/_{41}$ seiner Energie an das Wasserstoffmolekül (Masse 2) ab**. Darum sollte man das Einsetzen der direkten Dissoziation bei einer K^+-Ionenenergie von ungefähr 90 Volt erwarten, was aber nicht eintrat.

3. Dritte Voraussetzung. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:

$$K^+ + H_2 \rightarrow K^+ + H_2',$$
$$H_2' + H_2 \rightarrow H_2 + H + H,$$

d. h., die K^+-Ionen regen das H_2-Molekül an. Die Dissoziation kommt hier als sekundärer Prozeß zustande. Entweder dissoziieren die angeregten Molekeln selbst, oder sie stoßen mit normalen H_2-Molekeln zusammen und rufen ihre Dissoziation hervor.

---

* Die Variation des Ionenstroms für K^+-Ionen von $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ Amp. bis $2 \cdot 10^{-5}$ Amp. rief keine Verschiebung dieser Grenze hervor (Fig. 7).

** Prinzip dieser Berechnung siehe bei G. Joos und H. Kulenkampf, Phys. ZS. **25**, 257, 1924.

Bekanntlich zeigte sich bei der Dissoziation von H_2 durch Elektronenstoß, daß eine Dissoziation nur von 12,5 Volt an beginnt*.

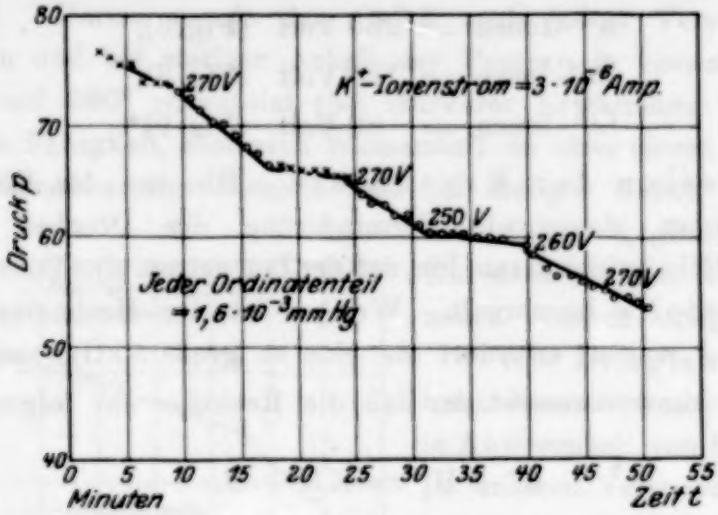


Fig. 6.

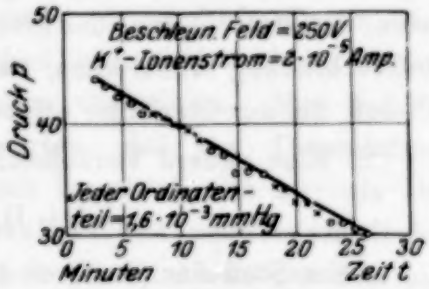


Fig. 7.

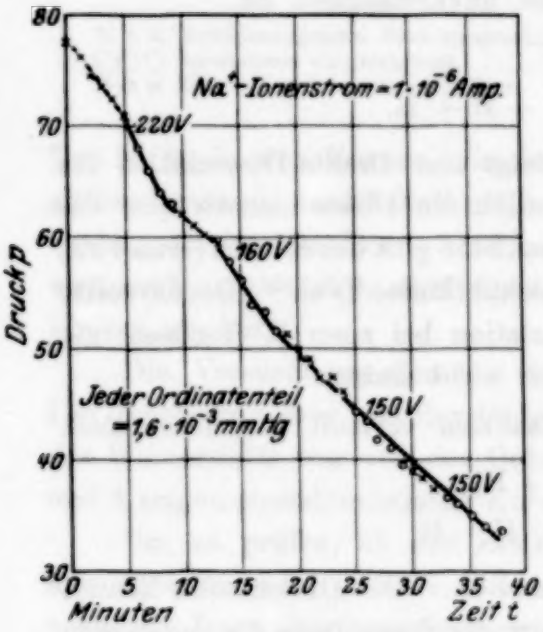


Fig. 8.

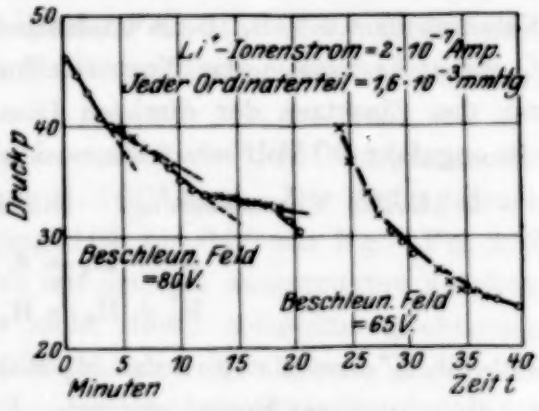


Fig. 9.

××× Ionenbeschleunigendes Feld ausgeschaltet.
○○○ Ionenbeschleunigendes Feld eingeschaltet.

* A. Ll. Hughes und A. M. Skellett, Phys. Rev. **30**, 11, 1927. Wir nehmen diese Zahl an, die direkt experimentell von diesen Autoren erhalten wurde, ohne ihre Verbesserung auf 1 Volt zu berücksichtigen, die auf einer Bestimmung des Ionisierungspotentials von H_2, welches selbst bis jetzt nicht genau genug bestimmt ist, beruht.

Berücksichtigen wir die Masse der Ionen, so folgt daraus, daß bei K^+-Ionen die Dissoziation des H_2-Moleküls entsprechend bei 257 Volt, bei Na^+-Ionen bei 156 Volt und bei Li^+-Ionen bei 56 Volt einsetzen muß.

Aus den Kurven in Fig. 6, 7, 8 und 9 ist ersichtlich, daß die Dissoziation beim K^+-Strom etwa bei 260 Volt, beim Na^+-Strom etwa bei 160 Volt, beim Li^+-Strom etwa bei 80 Volt begann. Hieraus folgt, daß die Aktivierungsenergie wirklich von der Masse des stoßenden Ions abhängt. Beim K^+- und Na^+-Strom ist die beobachtete Aktivierungsenergie sehr nahe gleich der berechneten, beim Li^+-Strom ist die Diskrepanz viel größer. Dies wird verständlich, wenn man beachtet, daß, um genügend starke Ströme zu erhalten, bei Li^+-Ionen die Platinfolie viel stärker geglüht werden mußte, was eine sehr erhebliche Vergrößerung der thermischen Dissoziation hervorrief, welche den ganzen Effekt verwaschen erscheinen ließ. Alle diese Erwägungen legen es nahe, zu schließen, daß die Reaktion tatsächlich nach dem Schema

$$K^+ + H_2 = K^+ + H_2',$$
$$H_2' + H_2 = H_2 + H + H^3$$

verläuft. Das Resultat, daß auch bei Atomstößen die Moleküle nur angeregt werden, bringt große Schwierigkeiten für die Erklärung der chemischen Reaktionen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde experimentell die Existenz der Aktivierung durch Zusammenstoß mit schnellen Teilchen nachgewiesen. Es stellte sich heraus, daß Wasserstoffmolekeln beim Stoß schneller positiver Ionen dissoziieren.

2. Die Dissoziation des Wasserstoffs erfolgt wahrscheinlich als sekundärer Prozeß, wobei der primäre Prozeß Anregung des H_2-Moleküls ist.

Zum Schluß möchten wir an dieser Stelle N. N. Semenoff unseren Dank für wertvolle Ratschläge und für sein ständiges Interesse aussprechen.

Leningrad, Staatl. Phys.-Techn. Röntgeninstitut, 20. Juli 1929.

Über die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff.

Von **D. Alexejew** und **D. Awanessow** in Taschkent.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1929.)

Es läßt sich zeigen, daß das Aufhören der Fortpflanzung der Reaktionswelle in explosiblen Gasgemischen bei bestimmten Temperaturen und Drucken die Berechnung der maximalen Existenzdauer eines angeregten H-Atoms gestattet. Aus den hier angeführten Versuchen ergibt sich diese Dauer zu $\sim 10^{-9}$ sec.

Die Frage, ob eine durch lokale Zündung in einem reaktionsfähigen Gasgemisch hervorgerufene Reaktions- bzw. Explosionswelle durch die ganze Gasmasse fortschreiten kann, wird erstens durch die Mengenverhältnisse der Komponenten, zweitens durch Temperatur und Druck bestimmt. Sowohl für eine Explosionswelle als auch für die Fortpflanzung einer einfachen Zersetzungswelle in endothermen Gasen kann man bei gegebener Temperatur einen bestimmten minimalen Druck angeben, unterhalb dessen die Reaktion nicht stattfindet.

Die Erklärung dieser Nichtfortpflanzung der Reaktionswelle (gekürzt: R.W.) liegt wohl in ihrer Kettennatur: die R.W. ist eine typische Kettenreaktion, wo die energiereichen Reaktionsprodukte (bzw. Zwischenprodukte) durch Zusammenstöße die neuen Moleküle der reagierenden Stoffe aktivieren. Nun haben aber solche energiereiche Partikeln eine vorübergehende Existenz: nach einer gewissen Zeit verlieren sie durch Strahlung oder durch unwirksame Zusammenstöße ihre Energie und gehen in den gewöhnlichen Zustand über, wo sie keine neuen Moleküle mehr aktivieren können.

Auf diese Weise wird die Fortpflanzung oder die Nichtfortpflanzung der R.W. durch den mittleren Abstand und die Geschwindigkeit der Moleküle bestimmt: wird die mittlere Weglänge zu groß, oder die Geschwindigkeit zu klein, so haben die energiereichen Reaktionsprodukte Zeit genug, um diese Energie und auch die Aktivierungsfähigkeit zu verlieren. Wenn der mittlere Abstand und die Geschwindigkeit der Moleküle bekannt sind, kann man eine Funktion $F(p, T) = 0$ finden, die diese beiden Größen eben an der Grenze der Explosivität verbindet.

Der eine von uns* hat diese Arbeit für den Fall der Nichtfortpflanzung der Zersetzungswelle in verdünntem und erwärmtem Acetylen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen durchgeführt. Es wurde, ohne damals (1916) den Ausdruck „Kettenreaktion“ zu benutzen, ein

* D. Alexejew, Die explosive Zersetzung des Acetylens. Dissertation, Moskau 1915. Ausführlich referiert im Chem. Zentralbl. 1925, **2**, 1588.

Schema für den Mechanismus der Fortpflanzung der R.W. von einer Schicht zur anderen gegeben und eine Funktion

$$A \cdot p^2 + B \cdot p \cdot \sqrt{T} - 1 = 0$$

gefunden und experimentell bestätigt (p ist der minimale Druck, bei dem die R.W. eben noch fortschreitet). Diese Funktion ist aber durch die abkühlende Wirkung der Gefäßwände stark verzerrt, die ihrerseits von den Dimensionen des Reaktionsgefäßes und der Beschaffenheit der Wände (reines oder berußtes Glas) stark abhängt.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, den Mechanismus der Vereinigung des Sauerstoffs und des Wasserstoffs in der R.W. eben an der Grenze der Explosivität aufzuklären. Diese R.W. wird als typische Kettenreaktion betrachtet, in der das räumliche Fortschreiten der Reaktion verursacht wird durch ein energiereiches (angeregtes) H*-Atom, dessen Anregungszustand nur eine bestimmte Zeit τ_0 dauern kann.

Es sei n die Anzahl der Moleküle in 1 cm^3, σ deren Durchmesser und c die Geschwindigkeit. Dann wird τ, die Dauer des mittleren freien Fluges, gegeben durch

$$\tau = \frac{3}{4\pi \cdot n \cdot \sigma^2 \cdot c}.$$

Wenn man mit τ_0 die Existenzdauer der energiereichen Moleküle (bzw. Atome der Zwischenprodukte) bezeichnet, so wird die Möglichkeit der Fortpflanzung der R.W. bestimmt durch

$$\tau_0 > \tau,$$

und an der Explosivitätsgrenze haben wir

$$\tau_0 = \tau,$$

und man kann τ_0 aus bekannten n, σ und c berechnen. Die Anzahl der Moleküle ergibt sich aus dem Drucke, nur die Bestimmung der Geschwindigkeit c ist unsicher; da es sich aber nur um die Größenordnung handelt, so kann man für c die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle bei der Temperatur der Flammenzone (ungefähr 2500°) annehmen.

Die Hauptbedingung für die richtige Bestimmung der n-Werte ist die Konstanz des Druckes während des Fortschreitens der R.W. durch das ganze Reaktionsgefäß. Bei zu großer Geschwindigkeit der Welle hat man es mit starker Erwärmung und Erhöhung des Druckes zu tun; bei zu kleiner aber kann der Druck wegen des Erkaltens und der Kontraktion der schon umgesetzten Gasmengen so klein werden, daß die Fortpflanzung der R.W. unmöglich wird. Auf solche Schwierigkeiten stieß ich bei der Untersuchung der Explosionsgrenze des Acetylens, und zu ihrer Vermeidung wurde in dieser Arbeit folgende Vorrichtung benutzt: Das

Reaktionsgefäß war durch ein weites Rohr mit einem großen Puffergefäß verbunden, dessen Volumen ungefähr 500 mal größer war als das Volumen des Reaktionsgefäßes. Der Puffer war mit einem indifferenten Gase (CO_2) gefüllt. Die ganze Apparatur ist in der Fig. 1 dargestellt.

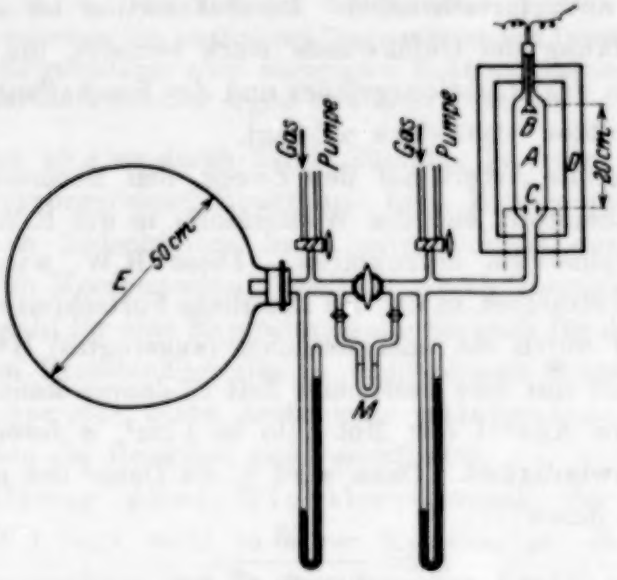


Fig. 1.

Für die Versuche trennte man das Reaktionsgefäß von dem Puffer, füllte es mit den Gasen bis zum gewünschten Drucke, füllte den Puffer mit CO_2 bis zu demselben Drucke, wobei ein Wassermanometer zur genauen Druckausgleichung diente. Es hat sich auch hier, wie in vielen anderen Fällen, herausgestellt, daß die Art der Zündung auf die Fortpflanzungsbedingungen der R.W. einen sehr starken Einfluß ausübt*. Um vergleichbare Resultate zu erzielen, wurde die Zündung immer durch einen 0,5 cm langen, durch den Strom zur Weißglut erhitzbaren Pt-Draht hervorgerufen. Die Beobachtung zeigte, daß durch das Puffergefäß eine vollkommene Konstanz des Druckes während des Durchganges der R.W. erreicht wurde: die Manometer zeigten keine Spur eines Ausschlages.

Die Verbreitung der R.W. durch das ganze Gefäß konnte man bei höheren Drucken mit bloßem Auge beobachten; bei kleineren aber (wir gingen bis 19 mm hinab) war die Helligkeit der Welle zu gering, und das grelle Licht des erhitzten Platins verdeckte vollkommen ihr schwaches Leuchten. Darum haben wir eine besondere Vorrichtung für die Markierung der R.W. benutzt, die in folgendem bestand: Im unteren Teile des

* Die Drähte aus Eisen oder Nickelin waren ganz wirkungslos bei denselben Drucken, wo ein Pt-Draht das Gemisch anzuzünden imstande war. Einen Funken konnte man nicht benutzen, weil sein Charakter mit dem Drucke zu stark variiert.

Gefäßes wurden zwei Platinelektroden eingeschmolzen, von denen die eine geerdet, die andere mit einem hoch geladenen Elektroskop verbunden war. Ein Durchtritt der Flamme zwischen den Elektroden bringt eine augenblickliche Entladung des Elektroskops hervor.

Wir erhitzten das Reaktionsgefäß in einem elektrischen Ofen mit zwei Glaswänden. Die Versuche wurden mit vier Gefäßen angestellt, die alle gleich lang (20 cm) waren und folgende Durchmesser hatten: Gefäß I 55 mm, Gefäß II 45 mm, III 35 mm und IV 17 mm. Der Wasserstoff und der Sauerstoff wurden auf übliche Weise erhalten, gereinigt und mit H_2SO_4 getrocknet. Der Grenzdruck wurde so eingestellt, daß bei zwei benachbarten Versuchen die Grenze: Fortpflanzung — keine Fortpflanzung 0,5 mm, höchstens 1 mm betrug. Die Versuche wurden bei 20°, 100° und 200° angestellt; die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1.

	% O_2	10	20	25	33,3	50	66,7	75	80	90
Gefäß I $t = 20°$	p_{mm}	132	67	53	40	26	24	25	27	43
	p_{O_2}	13,2	13,4	13,2	13,3	13	16	18,7	21,6	38,7
	p_{H_2}	118,8	53,6	39,8	26,7	13	8	6,3	5,4	4,3
Gefäß I $t = 200°$	p_{mm}	98	47	35	28,5	19,5	19	22	24	—
	p_{O_2}	9,8	9,4	8,8	9,5	9,75	12,7	16,5	19,2	—
	p_{H_2}	88,2	37,6	26,2	19,0	9,75	6,3	5,5	4,8	—
Gefäß II $t = 20°$	p_{mm}	152	74	56	43	27	25	26	29	50
	p_{O_2}	15,2	14,8	14,0	14,3	13,5	16,7	19,5	23,2	45
	p_{H_2}	136,8	58,2	42,0	28,7	13,5	8,3	6,5	5,8	5
Gefäß II $t = 200°$	p_{mm}	127	54	39	30	20	20	24	—	—
	p_{O_2}	12,7	10,8	9,8	10	10	13,7	18	—	—
	p_{H_2}	114,3	43,2	29,2	20	10	6,3	6	—	—
Gefäß III $t = 20°$	p_{mm}	—	—	—	59	30	27	—	—	—
	p_{O_2}	—	—	—	19,7	15	18	—	—	—
	p_{H_2}	—	—	—	39,3	15	9	—	—	—
Gefäß III $t = 100°$	p_{mm}	—	—	—	49	28	26	29	—	—
	p_{O_2}	—	—	—	16,3	14	17,3	22,7	—	—
	p_{H_2}	—	—	—	33,7	14	8,7	6,3	—	—
Gefäß III $t = 200°$	p_{mm}	—	—	—	39	25	25	27	—	—
	p_{O_2}	—	—	—	13	12,5	16,7	20,2	—	—
	p_{H_2}	—	—	—	26	12,5	8,3	6,8	—	—
Gefäß IV $t = 20°$	p_{mm}	240	—	98	75	47	—	—	—	—
	p_{O_2}	24	—	24,5	25	23,5	—	—	—	—
	p_{H_2}	216	—	73,5	50	23,5	—	—	—	—

Dieselben Resultate sind graphisch in der Fig. 2 dargestellt; die Kurven 1 und 2 beziehen sich auf das Gefäß I bei 20° und 200°; die Kurven 3 und 4 auf das Gefäß II bei 20° und 200°. Bei der Betrachtung dieser Kurven stellt sich heraus, daß ein Überschuß von Wasserstoff und Sauerstoff eine ganz verschiedene Wirkung auf den Grenzdruck ausübt

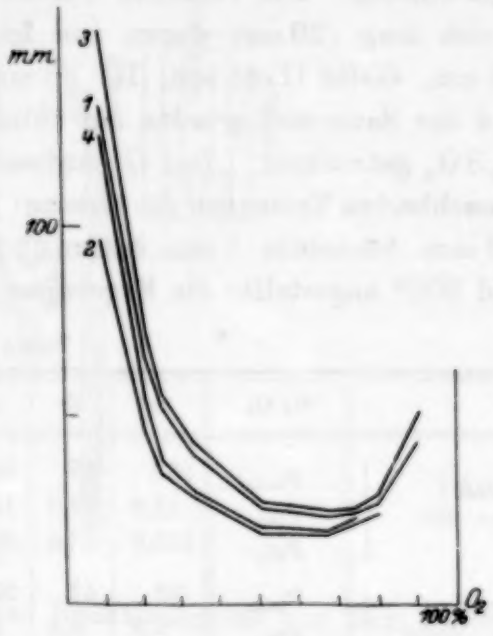


Fig. 2.

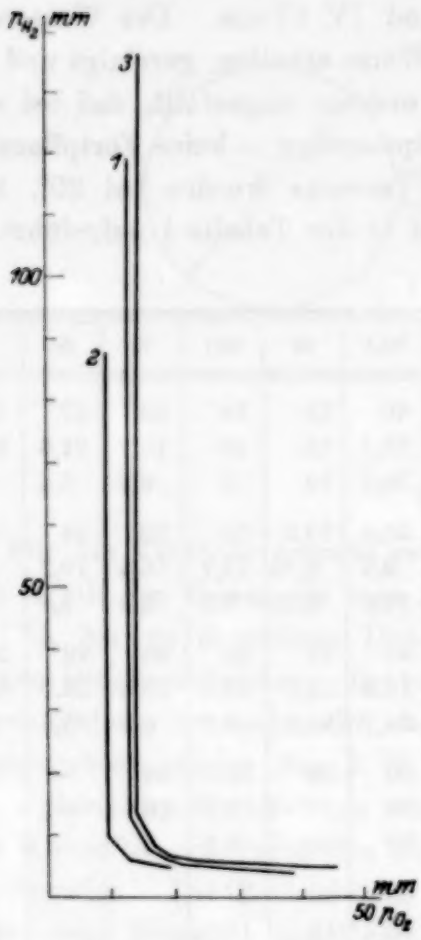


Fig. 4.

Fig. 3.

— die Kurven sind unsymmetrisch — und daß der minimale Grenzdruck nicht der Zusammensetzung $2\,H_2 + O_2$ entspricht, sondern entweder bei $H_2 + 2\,O_2$ oder zwischen $H_2 + O_2$ und $H_2 + 2\,O_2$ liegt. Sehr anschaulich wird der Einfluß der Gefäßdimensionen auf den Grenzdruck, und es stellt sich heraus, daß die Wirkung der Gefäßwände durch entsprechende Temperaturerhöhung fast vollkommen kompensiert werden kann. Die Fig. 3 zeigt die Teile der Kurven für das Gefäß I bei 20° und für das Gefäß III bei 200°: die Kurven decken sich fast vollständig.

Unsere Ergebnisse werden besonders auffällig, wenn wir p_{H_2} als Funktion von p_{O_2} an der Explosionsgrenze ausdrücken. In der Fig. 4 sind die Kurven 1 und 2 für das Gefäß I bei 20° und 200° und Kurve 3 für das Gefäß II bei 20° gegeben. Man erkennt ein ganz verschiedenes Verhalten der Gasgemische gegenüber einem H_2- oder O_2-Überschuß. Wenn wir mit den Gemischen mit großem O_2-Überschuß beginnen und allmählich H_2 hinzufügen, so wird dadurch die Möglichkeit einer entsprechenden Verminderung der O_2-Menge gegeben: die Kurven haben in ihren rechts liegenden Seiten eine hyperbolische Gestalt. Wenn aber ein bestimmter minimaler, bei verschiedenen Gefäßen und Temperaturen verschiedener O_2-Druck erreicht wird, so wird die Fortpflanzung der R.W. bei beliebigen H_2-Drucken unmöglich: das Gebiet der explosiblen Gemische ist auf der linken Seite scharf durch eine Gerade parallel der p_{H_2}-Achse abgegrenzt. Das ist ein Beweis dafür, daß der gegenseitige Abstand der O_2-Moleküle eine maximale Grenze nicht überschreiten darf. Bei allen untersuchten Temperaturen beginnt der aufsteigende Kurvenast bei der Zusammensetzung $H_2 + O_2$.

Zur Erklärung dieser Verhältnisse müssen wir uns eine Vorstellung über den möglichen Reaktionsmechanismus bilden. Als solchen wollen wir den von Marshall angeführten benutzen:

$$H^* + O_2 \rightarrow HO_2^*, \tag{1}$$

$$HO_2^* + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H^* \tag{2}$$

$$\downarrow$$

$$H_2O + O,$$

$$H^* + O_2 \rightarrow HO_2^* \tag{3}$$

usw.

Nach diesem Schema kann die räumliche Verbreitung der R.W. dadurch erklärt werden, daß die energiereichen HO_2^* bzw. H^* eine bestimmte Existenzdauer haben. Weil aber die Geschwindigkeit des HO_2^* bei derselben Temperatur ungefähr sechsmal kleiner ist als diejenige des H^*, so kann in dem Vorgange der Fortpflanzung der R.W. nur dieser letztere die führende Rolle spielen. Andererseits zeigt die scharfe Grenze an der O_2-Seite deutlich, daß die Reaktionskette nur dann abklingen kann, wenn die Reaktion (1), nicht aber die Reaktion (2) nicht stattfindet. Der Grenzdruck, bei dem die R.W. nicht fortschreiten kann, ist also nicht durch den Abstand der H_2-Moleküle, sondern durch den Abstand der O_2-Moleküle bestimmt.

Man könnte auch die Möglichkeit einer Reaktion nach dem Schema

$$H^* + H_2 \rightarrow H_3^* \rightarrow H_2 + H^* \qquad (4)$$

zulassen, die im Falle eines H_2-Überschusses die Bewegung der R.W. etwas fördern könnte, aber eine solche Reaktion hat, wenn sie überhaupt vor sich geht, eine ganz untergeordnete Bedeutung. Sonst müßte die Kurve auch beim H_2-Überschuß eine hyperbolische Gestalt haben; denn man wäre so imstande, die sich immer vergrößernde Entfernung der O_2-Moleküle durch eine wachsende Menge von Wasserstoff, der nach dem Schema (4) reagieren könnte, zu kompensieren.

Die Reaktion (2) kann auch darum keine wesentliche Rolle in der Fortpflanzung der R.W. spielen, weil man nach ihr gerade beim H_2-Überschuß eine Erleichterung der Fortpflanzung erwarten müßte, abgesehen davon, ob die Gruppe HO_2^* stabil oder instabil ist. Das ist aber nicht der Fall.

Die rechten Teile der Kurven (bei einem O_2-Überschuß) ähneln stark den Hyperbeln und lassen sich (außer den extremen Werten) annähernd durch die Gleichung

$$p_{H_2} \cdot p_{O_2} = \text{const}$$

ausdrücken. Das läßt auf die aktive Rolle des Sauerstoffs schließen, der z. B. nach dem Schema

$$HO_2^* + O_2 \rightarrow O_2 + HO_2^* \qquad (5)$$

oder, wahrscheinlicher, nach

$$HO_2^* + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + H^* \qquad (6)$$

reagieren könnte. Ohne Zusammenstoß mit einem O_2-Molekül hätten wir ein einfaches Verschwinden der erregten HO_2^*-Gruppe und ihren Zerfall in O_2 und H vor uns; ein Stoß mit einem O_2-Molekül, das an Energie reich genug ist, kann aber entweder nach (5) durch Umtausch ein neues HO_2^*-Molekül hervorbringen, oder nach (6) in einem anderen Raumpunkt ein erregtes H^*-Atom schaffen, das weiter nach Schema (1) reagiert, usw.

Wenn nun das Aufhören der Ausbreitung der R.W. durch Überschreiten einer maximalen Entfernung der O_2-Moleküle bedingt ist, so kann man aus dem minimalen Drucke, dem Grenzdruck, auch die maximale Zeit τ_0 berechnen, währenddessen das Atom H^* noch seine Energie behält, um nach Reaktion (1) reagieren zu können. Aus unseren Zahlen ergibt sich eine Zeit von der Größenordnung von 10^{-9} sec; dieser Wert ändert sich kaum, ob wir ihn aus Versuchen in weiten oder in engen Gefäßen berechnen ($2 \cdot 10^{-9}$ bis $3 \cdot 10^{-9}$ sec). In ein und demselben Gefäß

ergibt sich bei verschiedenen Temperaturen ziemlich genau die Beziehung zwischen dem Grenzdruck und der Temperatur:

$$p_1 \cdot \sqrt{T_1} = p_2 \cdot \sqrt{T_2}$$

(222,5 bzw. 217,0 für das Gefäß I; 257,6 bis 271—272 für das Gefäß III; das Gefäß II ergibt schlechtere Zahlen).

Nach der Annahme, daß im Falle der explosiven Acetylenzersetzung die Ausbreitung der R.W. auch durch ein erregtes H-Atom verursacht wird (in der l. c. angeführten Arbeit wurde diese Rolle dem C-Atom zugeschrieben), kann man aus den Werten des C_2H_2-Grenzdrucks die Existenzdauer dieser H*-Atome berechnen. Hierbei ergeben sich kleinere Werte: 10^{-10} bis 10^{-11} sec (z. B. aus $p_{C_2H_2} = 637$ mm; $T = 603$). Dieser Unterschied wird begreiflich, wenn man bedenkt, daß die C_2H_2-Zersetzung von einer sehr starken Polymerisation begleitet wird; auch nicht alle C_2H_2-Moleküle erleiden eine Zersetzung: ein Teil derselben bleibt bei der Explosion unzersetzt. Dadurch kommt in die Berechnung der Zahl der Moleküle n (im Nenner der Formel S. 865) ein beträchtlicher Fehler hinein, der die ganze Berechnung in diesem Falle (C_2H_2) unsicher macht. Wahrscheinlich ist die Existenzdauer eines angeregten H-Atoms gleich $\sim 10^{-9}$ sec.

Zusammenfassung.

1. Die Ausbreitung der R.W. in einem Gasgemisch ist eine typische Kettenreaktion.

2. Die Erscheinung der Nichtfortpflanzung dieser R.W. bei bestimmten Drucken und Temperaturen läßt uns die maximale Zeitdauer, während der ein angeregtes Atom seine Energie noch behält, berechnen.

3. Das Studium der Ausbreitung der Flammenreaktion in einem H_2–O_2-Gemisch hat gezeigt, daß diese Ausbreitung nur dann möglich ist, wenn die Entfernung der O_2-Moleküle eine maximale Grenze nicht überschreitet.

4. Aus dieser Grenze (berechnet aus dem Grenzdruck) ergibt sich die wahrscheinliche Existenzdauer eines H*-Atoms $\sim 10^{-9}$ sec.

Taschkent, Laboratorium für physikalische Chemie der Universität.

Autorenregister.

Akulov, N. S. Über ein Gesetz, das verschiedene Eigenschaften ferromagnetischer Kristalle miteinander verknüpft. S. 254.

Alexejew, D. und Awanessow, D. Über die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff. S. 864.

Anderson, Wilhelm. Die „Kraftröhrentheorie" der Lichtquanten und die Thermodynamik der Hohlraumstrahlung. S. 700.

Awanessow, D. s. Alexejew, D.

Banow, A. W. Berichtigung. S. 726.

Bay, Z. und Steiner, W. Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum als Lichtqnelle für Absorptionsversuche im Ultraviolett. II. S. 48.

Becker, Herbert. Direkte Messung der Form und Breite ultraroter Spektrallinien. S. 583.

— Ein drittes Chlorisotop. S. 601.

Bengtsson, Ernst und Rydberg, Ragnar. Die Bandenspektra von Aluminiumhydrid. S. 540.

Biswas, Baidyanath s. Kar, Kulesh Ch.

Bloch, F. Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen. S. 208.

Bothe, W. Zur Vereinfachung von Koinzidenzzählungen. S. 1.

Braunbek, Werner. Bemerkung zur Frage des elektrischen Widerstandes dünner Metallschichten. S. 191.

Bronstein, M. Über das Verhältnis der effektiven Temperatur der Sterne zur Temperatur ihrer Oberfläche. S. 144.

Burgers, W. G. Über das Auftreten einer orientierten Rekristallisation bei Aluminium. (Vorläufige Mitteilung.) S. 651.

Casimir, H. B. G. Zur quantenmechanischen Behandlung des Kreiselproblems. S. 623.

Das, Panchanon. Über das Viellinienspektrum des Wasserstoffs. S. 243.

Donat, K. und Philipp, K. Der Einfluß der Auffängertemperatur auf die Ausbeute beim β-Rückstoß von ThB. S. 6.

Edlén, Bengt s. Ericson, Algot.

Ehrenhaft, F. und Wasser, E. Eine zusammenfassende Darstellung der Untersuchungen über das Widerstandsgesetz unter Berücksichtigung metallischer Teilchen hoher Dichte in Gasen. S. 727.

Elenbaas, W. Intensitäten im He-Spektrum als Funktion von Druck und Elektronengeschwindigkeit. II. S. 289.

— s. Ornstein, L. S.

Ericson, Algot und Edlén, Bengt. Serienspektren der leichtesten Elemente im extremen Ultraviolett. S. 656.

Feiner, Hans. Auswertung von Messungsergebnissen an Öltröpfchen der Radiengrößen $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm bis $11{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm nach der Ehrenhaftschen Methode und deren Fehlerbestimmung. S. 731.

Fermi, E. Über das Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten der Alkalien. S. 680.

Freeman, Ira M. Über das Leuchten des Argons in der Verzweigung einer Entladungsröhre. S. 635.

Frenkel, J. Zur Theorie der Resonanzverbreiterung von Spektrallinien. S. 198.

— Eine Revision der klassischen Theorie der Stoßwirkungen in einem Gase. S. 640.

— Über die Formel für das mittlere Gitterpotential. S. 649.

— und **Semenoff, N.** Chemische Kräfte und molekulare Attraktion. S. 638.

Gaunt, J. A. Über die Strahlung der freien Elektronen im Coulombfeld. S. 508.

Gerlach, Walther. Magnetische Widerstandsänderung und spontane Magnetisierung. S. 847.

Gleich, G. von. Einige Bemerkungen zum Michelsonversuch. S. 132.

Gremmer, W. Serien im Xenonbogenspektrum. S. 154.

Groosmuller, J. Th. und Lakeman, C. Über Ausmessung ultramikroskopischer Strichgitter. S. 215.

Güntherschulze, A. Der Kathodenfall der Glimmentladung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei Spannungen bis 3000 Volt. S. 433.

Hansen, M. Zur Kenntnis des Vergütungsvorganges in Legierungen. I. Der Vorgang der Entmischung übersättigter β (Cu—Zn) - Mischkristalle durch Alterung bei verschiedenen Temperaturen. S. 466.

Heisenberg, W. und Pauli, W. Zur Quantentheorie der Wellenfelder. II. S. 168.

Hilsch, R. und Pohl, R. W. Einige Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle im Schumanngebiet. S. 812.

Hochberg, J. s. Petrikaln, A.

Hori, Takeo. Über die Struktur der CH-Bande 3143 Å und einer neuen NH-Bande 2530 Å. S. 91.

Jaumann, Johannes. Die Frequenzabhängigkeit der Lichtschwingungen des tönenden Lichtbogens. S. 386.

Kar, Kulesh Ch. und Biswas, Baidyanath. Theorie der intermittierenden Wirkung und ultrarotes Bandenspektrum. S. 570.

— und Mukherjee, K. K. Verallgemeinerte Statistik und Schrödingermechanik. S. 102.

Kaufmann, W. Bemerkungen zum sogenannten „Barometereffekt“ der Höhenstrahlung. S. 573.

Kellner, G. W. Die Kausalität in der Quantenmechanik II. S. 820.

Knauer, Friedrich. Über die Möglichkeit, das magnetische Moment des freien Elektrons nachzuweisen. S. 807.

Koch, Werner. Über Absorption und Dispersion von Alkalihalogenidphosphoren von bekanntem Fremdionengehalt. S. 378.

Koczkás, Julius v. Die ultraviolette Absorption der anorganischen Salzlösungen. I. (Die Absorption der Chloride.) S. 274.

Lakeman, C. s. Groosmuller, J. Th.

Lanczos, Cornel. Über eine invariante Formulierung der Erhaltungssätze in der allgemeinen Relativitätstheorie. S. 514.

Lauster, F. Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit des geschmolzenen Siliciums. S. 83.

Lawrow, F. A. s. Malinowski, A. E.

Leipunsky, A. und Schechter, A. Dissoziation durch Stoß positiver Ionen. S. 857.

Lissütin, A. Die Schwingungen der Quarzlamelle. S. 265.

Lorenz, L. s. Samuel, R.

Malinowski, A. E. und Lawrow, F. A. Über den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Verbrennungsprozesse der Gase. S. 690.

Mecke, R. und Wildt, R. Das Spektrum der Sonnenkorona. S. 501.

Mukherjee, K. K. s. Kar, K. C.

Nakamura, Gisaburo. Das Bandenspektrum des Lithiumhydrids. S. 218.

Narayan, A. L. s. Rao, A. S.

Ornstein, L. S. und Elenbaas, W. Optische Bestimmung des Wirkungsquerschnitts von He-Atomen gegenüber Elektronen. S. 306.

Patai, E. Eine Methode zur Bestimmung von Kontaktpotentialen. Vorläufige Mitteilung. S. 697.

Pauli, W. s. Heisenberg, W.

Petrikaln, A. und Hochberg, J. Zum Ramaneffekt hochschmelzender Substanzen. S. 114.

Philipp, K. s. Donat, K.

Pohl, R. W. s. Hilsch, R.

Pokrowski, G. I. Über das Herausschleudern von α-Teilchen aus Atomkernen radioaktiver Stoffe durch kurzwellige Strahlung. S. 427.

Pretschner, Fr. s. Schmidt, H. H.

Rao, A. S. und Narayan, A. L. Über das zweite Funkenspektrum des Bleies. S. 687.

Raschevsky, N. v. Über durch Diffusion und Auflösung verursachte Wachstumserscheinungen in kleinen Tropfen. S. 558.

— Zur Thermodynamik von Systemen mit mehreren Gleichgewichten. S. 562.

Rydberg, Ragnar s. Bengtsson, Ernst.

Ryde, Nils. Über Serien von Kombinationslinien im Neonspektrum. S. 836.

Sachs, G. und Weerts, J. Die Orientierung einzelner durch Rekristallisation gewonnener Kristalle. S. 497.

Samuel, R. und Lorenz, L. Über den Übergang von unpolarer und polarer Bindung. S. 53.

Schaposchnikow, K. Bemerkung zur Arbeit des Herrn W. Anderson: „Die Beziehung zwischen dem Gasdruck und der translatorischen Energie der Gasmoleküle." S. 725.

Schechter, A. s. Leipunsky, A.

Schmid, R. Über den Einfluß des magnetischen Feldes auf die Linien der NO-β-Banden und über den Dublettcharakter der NO-δ-Banden. S. 42.

— Über die Intensitätsverhältnisse der NO-Banden. S. 850.

Schmidt, Harry. Zur Dynamik der Saiten u. Seile. Erste Mitteilung. Plötzliche Belastungsänderungen. S. 117.

—, H. H. und Pretschner, Fr. Berichtigung. S. 148.

Schüler, H. Über die Anregung von Spektren zur Untersuchung von Hyperfeinstrukturen. S. 149.

Semenoff, N. s. Frenkel, J.

Sexl, Theodor. Zur Quantenmechanik der α-Strahlung. S. 579.

Slopkovitzer, Michael. Über die Bestimmung des Widerstandsgesetzes kleiner Goldkugeln von der Größenordnung 1 bis $2 \cdot 10^{-5}$ cm in Gasen. S. 754.

Smakula, Alexander. Über Erregung und Entfärbung lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide. S. 603.

Söderqvist, Jonas. Der Ramaneffekt in einigen organischen Substanzen. S. 446.

Steiner, W. s. Bay, Z.

Stuart, H. A. Über den Kerreffekt an Gasen und Dämpfen. I. Methode und Ergebnisse für SO_2, CH_3Cl, CH_3Br, C_2H_5Cl und $(CH_3)_2O$. S. 13.

— Berichtigung. S. 726.

Svensson, Erik. Untersuchung über das Bandenspektrum des Cadmiumhydrids. S. 333.

Teichmann, Horst. Über die Messung schwacher Wechselströme mit Hilfe von Tellur—Platin-Thermoelementen. S. 615.

Unsöld, Albrecht. Über die Balmerserie des Wasserstoffs im Sonnenspektrum. S. 353.

Virtel, S. Bestimmung des Widerstandsgesetzes an submikroskopischen Platin-Probekörpern der Größenordnung 10^{-5} cm. S. 771.

Vrkljan, V. S. Über die Beziehung zwischen der Liouvilleschen und der Stäckelschen Integration mechanischer Probleme. S. 718.

Wasser, E. s. Ehrenhaft, F.

Weerts, J. s. Sachs, G.

Weizel, W. Aufbau der Molekülzustände aus Atomzuständen und Dissoziation in diese. S. 320.

Wijk, W. R. v. Intensitätsmessungen im Bandenspektrum des Stickstoffs. S. 313.

Wildt, R. s. Mecke, R.

Wurm, K. Über die Struktur der roten Lithiumbanden. S. 35.

Zahradníček, Josef. Eine Bemerkung zu der Bohrschen Theorie der Wasserstoffserien. S. 723.

Zaycoff, Raschco. Fernparallelismus und Wellenmechanik. II. S. 110.